



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANNE HELENA DUARTE DE AGUIAR

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTO ODONTOLÓGICO A PARTIR
DA ADIÇÃO DE FOSFATO TRICÁLCICO AO CIMENTO PORTLAND CPV-ARI.**

JOÃO PESSOA/ PB
JULHO / 2019

ANNE HELENA DUARTE DE AGUIAR

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTO ODONTOLÓGICO A PARTIR
DA ADIÇÃO DE FOSFATO TRICÁLCICO AO CIMENTO PORTLAND CPV-ARI.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal
da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título
de mestre.

Orientadora: Prof.^a Dra. Andressa de Araújo Porto Vieira

JOÃO PESSOA / PB

JULHO / 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A282o Aguiar, Anne Helena Duarte de.

Obtenção e Caracterização de Cimento Odontológico a partir da mistura de Fosfato Tricálcico ao Cimento Portland CP-V Ari / Anne Helena Duarte de Aguiar. - João Pessoa, 2019.

102 f. : il.

Orientação: Andressa de Araújo Porto Vieira.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Fosfato Tricálcico. 2. Cimento Portland. 3. Biomateriais. 4. Biocerâmicas. 5. MTA. I. Vieira, Andressa de Araújo Porto. II. Título.

UFPB/BC

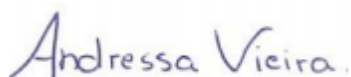
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTO ODONTOLÓGICO A PARTIR DA
ADIÇÃO DE FOSFATO TRICÁLCICO AO CIMENTO PORTLAND CPV-ARI.

De autoria de

ANNE HELENA DUARTE DE AGUIAR

Submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para conclusão da disciplina Estudos Especiais – Seminário de Mestrado

Avaliada e aprovada em Julho de 2019 pela banca examinadora composta por:



Prof.^a Dra. ANDRESSA DE ARAÚJO PORTO VIEIRA

UFPB/PPCEM, Orientadora



Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES

UFPB/PPCEM, Coorientador



Prof. Dr. MARÇAL ROSAS F LIMA FILHO

UFPB/Interno ao programa

Prof. Dr. Eduardo Dias Ribeiro

UFPB/Externo ao programa

JOÃO PESSOA/PB

JULHO / 2019

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor meu Deus, sopro divino que me concedeu a vida, luz que guia e ilumina meus caminhos. Te agradeço por cada etapa da minha vida, em muitas delas tive que lutar bravamente, mas com a certeza que o Senhor estava sempre ao meu lado. E como não poderia deixar de ser, a Ti agradeço e dedico mais essa vitória, pois sem a Sua presença nada que hoje conquistei faria sentido. Agradeço pela minha família que esteve ao meu lado, sempre pronta a me ajudar. Agradeço pelo meu Pai, que hoje não está mais aqui na terra, mas tenho certeza que aí do céu está vibrando de orgulho e alegria. Agradeço por Bibi, que também está morando no céu, mas enquanto esteve aqui me mostrou que eu seria capaz de lutar, e me ensinou que mesmo perdendo, eu jamais perdesse a fé e a capacidade de acreditar em mim.

Agradeço ao Professor Sandro Marden Torres, por ter me acolhido como co-orientanda, por ter me ajudado na elaboração do meu trabalho e, principalmente por ter me mostrado como podemos ter visões diferentes quando fazemos pesquisas científicas.

Agradeço a Professora Andressa de Araújo Porto Vieira pela forma com que me recebeu como orientanda, pelo seu carinho e paciência.

Agradeço ao meu colega Ricardo Vasconcelos, que esteve presente em todos os passos do ensaio laboratorial, sempre me encorajando e se colocando a disposição para ajudar. A sua generosidade faz de você, um ser humano iluminado.

Agradeço ao Professor Marçal Rosas F Lima Filho, por ser uma pessoa tão amável, de uma enorme gentileza e inteligência. Obrigada pela forma como me ajudou na finalização do meu trabalho.

Agradeço a todos os colegas que tive o prazer de conhecer durante esse período de mestrado. Agradeço a todos vocês que me ajudaram com palavras de incentivo, ou mesmo me ensinando como fazer os ensaios.

Agradeço as meninas da limpeza, aos colaboradores dos laboratórios que sempre me recebiam com um abraço e palavras de apoio.

RESUMO

Os biomateriais têm sido amplamente utilizados na área médica e odontológica por possuírem excelentes propriedades. Entre os biomateriais destacam-se as biocerâmicas de fosfato de cálcio, entre as quais, a hidroxiapatita e o fosfato tricálcico são os mais estudados e pesquisados por serem naturalmente bioativos e apresentarem excelente biocompatibilidade, bioatividade, diferentes taxas de dissolução, ausência de toxicidade e osteocondutividade (indicam o caminho para o crescimento ósseo), favorecendo dessa forma a osteoindução, osseointegração e a neoformação óssea quando colocados em meio biológico. Com o advento da nanotecnologia tornou-se possível utilizar biocerâmicas como cimentos radiculares. Um biocimento que conquistou um amplo campo de utilização na odontologia foi o Agregado de Trióxido Mineral (MTA), podendo ser utilizado em vários procedimentos odontológicos. O MTA apresenta, em sua composição, componentes semelhantes aos do cimento Portland. O presente estudo teve como objetivo principal preparar e caracterizar cimentos à base de Portland CPV-Ari e Fosfato Tricálcico para uso odontológico. Foram preparados seis cimentos: na fase sólida foram utilizados 200g de CPV-Ari puro e adicionado a 0.5%, 1%, 2%, 4% e 8% de pó de Fosfato Tricálcico e misturados em moinho de bolas. A fase líquida foi mantida a proporção de 0,27g de água destilada para todos os cimentos. Os cimentos foram inseridos em corpos de prova e o topo do corpo de prova foi mantido em contato com saliva artificial. Os cimentos foram caracterizados nas idades de 7 dias (168H) e 28 dias (672H) e, nas regiões de topo da amostra e meio da amostra. As técnicas utilizadas foram: Perda de massa e Solubilidade, Ph, Termogravimetria, Fluorescência de RX, Difração de RX, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microdureza Vickers. O teste de solubilidade mostrou que a maioria dos cimentos apresentaram solubilidade abaixo do máximo recomendado pelas normas da ADA n.57 e ISO 6876/2001, que é de 3%, exceto o CPV+2% Fosfato Tricálcico para o tempo experimental de 28 dias. O teste de variação do Ph evidenciou que todos os cimentos proporcionaram alcalinidade do meio ao qual foram expostos, sendo a maior alcalinidade obtida com o cimento CPV+4% Fosfato tricálcico. A termogravimetria mostrou que todos os cimentos se comportaram de maneira semelhante, onde a perda de massa ocorreu em cinco etapas, e o cimento CPV+8% Fosfato Tricálcico foi o que perdeu menos massa. O FRX de todos os cimentos mostraram a formação dos óxidos presentes no cimento Portland, e também a formação do pentóxido de difósforo, onde na região do topo da amostra em contato com a saliva o teor de P_2O_5/CaO aumentou conforme o acréscimo de Fosfato Tricálcico presente no

cimento. No DRX foi verificado basicamente a presença de quatro fases: Etringita; Portlandite; Hemihidroxiapatita; Hidroxiapatita. A microdureza mostrou que devido a lixiviação dos compostos do cimento a região do topo da amostra em contato com a saliva obteve resultados de microdureza inferiores as regiões que não estiveram em contato com a saliva. O MEV mostra que todas as micografias da região exposta a saliva obtiveram imagem compatíveis com as encontradas na literatura de formação de hidroxiapatita. Esses resultados sugerem que há possibilidade de desenvolver um cimento odontológico utilizando Portland CPV-Ari + Fosfato Tricálcico.

Palavras-chave: Biomateriais, Biocerâmicas, MTA, Cimento Portland, Fosfato Tricálcico.

ABSTRACT

Biomaterials have been widely used in the medical and dental fields due to their excellent properties. Among the biomaterials, calcium phosphate bioceramics stands out, among which, hydroxyapatite and tricalcium phosphate are the most studied and researched because they are naturally bioactive and exhibit excellent biocompatibility, bioactivity, dissolution rates, absence of toxicity and osteoconductivity (indicate the path for bone growth), thus favoring osteoinduction, osseointegration and bone neoformation when placed in a biological environment. With the advent of nanotechnology it has become possible to use bioceramics as root cements. A biocement that has gained a broad field of use in dentistry was the Mineral Trioxide Aggregate (MTA), which can be used in several dental procedures. The main objective of the present study was to prepare and characterize cements based on Portland CPV-Ari and Tricalcium Phosphate for dental use. Six cements were prepared: in the solid phase, 200g of pure CPV-Ari were used, added to 0.5%, 1%, 2%, 4% and 8% of Tricalcium Phosphate powder and mixed in a ball mill. The liquid phase was maintained at the ratio of 0.27 g of distilled water to all the cements. The cements were inserted into test bodies and the top of the test specimen was maintained in contact with artificial saliva. The cements were characterized at the ages of 7 days (168H) and 28 days (672H), in the top and middle regions of the sample. The techniques used were: Mass Loss and Solubility, Ph, Thermogravimetry, X-ray Fluorescence, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Vickers Microhardness. The solubility test showed that most of the cements had solubility below the maximum recommended by ADA standards n.57 and ISO 6876/2001, which is 3%, except for CPV + 2% Tricalcium Phosphate for the experimental time of 28 days. The Ph variation test showed that all the cements provided alkalinity of the medium to which they were exposed, with the highest alkalinity obtained with cement CPV + 4% Tricalcium phosphate. Thermogravimetry showed that all the cements behaved in a similar way, where the mass loss occurred in five stages, and the cement CPV + 8% Tricalcium Phosphate was the one in which the mass loss was the lowest.. The XRF of all the cements showed the formation of the oxides present in the Portland cement, as well as the formation of the diphosphorus pentoxide, where in the top region of the sample in contact with saliva the P_2O_5/CaO content increased as the Tricalcium Phosphate present in the cement increased. In XRD, the presence of four phases was verified: Etringite; Portlandite; Hatrurite; Hydroxyapatite. The microhardness showed that due to leaching of the cement compounds the region of the top of the sample in contact with the saliva obtained results

of microhardness inferior to the regions that were not in contact with the saliva. The SEM shows that all the micrographs of the region exposed to saliva obtained images compatible with those found in the literature of formation of hydroxyapatite. These results suggest that it is possible to develop a dental cement using Portland CPV-Ari + Tricalcium Phosphate.

Keywords: *Biomaterials, Bioceramics, MTA, Portland Cement, Tricalcium Phosphate.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Moinho de bola SERVITECH.....	43
Figura 2 - Jarro em porcelana utilizado no moinho de bolas.	43
Figura 3 - Placa de vidro, com o pó e água destilada para a mistura do cimento, usando espátula metálica.	44
Figura 4 - Corpo de prova + vaselina sólida.	46
Figura 5 - 1ª pesagem – corpo de prova + vaselina.	46
Figura 6 - 2ª pesagem – corpo de prova + cimento.	46
Figura 7 - 3ª pesagem – corpo de prova + cimento após 7 e 28 dias.	47
Figura 8 - PHmetro MS TecnoPON.	48
Figura 9 - Corpos de provas imersos em recipientes fechados contendo saliva artificial.	48
Figura 10 - Leitura do PH sendo realizada.....	49
Figura 11 - (a) Corpo de prova no molde de PVC. (b) Corpo de prova retirado do molde. (c) Máquina de corte de precisão. (d) Topo do corpo de prova. (e) Meio do corpo de prova.....	50
Figura 12 - Analisador térmico simultâneo SDT 650 TA instruments.	51
Figura 13 - Espectômetro de raios-x Axios Max.....	52
Figura 14 - Difractômetro Bruker D2 Phaser.....	53
Figura 15 - (a) Topo da amostra. (b) Topo da amostra cortado de forma que possa-se visualizar a parte que ficou em contato com a saliva e a parte sem contato com saliva.....	54
Figura 16 - Microdurômetro HMV-2000 Shimadzu Corporation.	55
Figura 17 - Amostras metalizadas.	56
Figura 18 - Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss.....	57
Figura 19 - (a) Cimento 100% CPV - 7 dias (168H) - Topo em contato com saliva. (b) Cimento 100% CPV – 28 dias – Topo em contato com saliva.....	81
Figura 20 - (a) Cimento CPV +0.5% F.Tric. – 7 dias (168H) - Topo em contato com saliva. (b) Cimento CPV +0.5% F.Tric. – 28 dias – Topo em contato com saliva.....	81
Figura 21 - (a) Cimento CPV +1% F.Tric. – 7 dias (168H) – Topo em contato com saliva. (b) Cimento CPV +1% F.Tric. – 28 dias – Topo em contato com saliva.....	82

Figura 22 - (a) Cimento CPV +4% F.Tric. – 7 dias (168H) – Topo em contato com saliva. (b) Cimento CPV+4%F.Tric. – 28 dias – Topo em contato com saliva.....82

Figura 23 - (a) Cimento CPV +8% F.Tric. – 7 dias (168H) – Topo em contato com saliva. (b) Cimento CPV +8% F.Tric. – 28 dias – Topo em contato com saliva.....83

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Representação gráfica das médias da solubilidade dos cimentos no tempo experimental de 7 dias.....	59
Gráfico 2 - Representação gráfica das médias da solubilidade dos cimentos no tempo experimental de 28 dias.....	59
Gráfico 3 - Taxa de variação do pH.....	62
Gráfico 4 - TG no tempo experimental de 7 dias, referente ao topo da amostra.....	63
Gráfico 5 - TG no tempo experimental de 7 dias referente ao meio da amostra.....	64
Gráfico 6 - TG no tempo experimental de 28 dias referente ao topo da amostra.....	64
Gráfico 7 - TG no tempo experimental de 28 dias referente ao meio da amostra.....	65
Gráfico 8 - Sumário de Termogravimetria das amostras com idade de 7 dias.....	66
Gráfico 9 - Sumário de Termogravimetria das amostras com idade de 28 dias.....	67
Gráfico 10 - Sumário da Termogravimetria das regiões do topo e meio da amostra.	67
Gráfico 11 - Teor SiO ₂ /Cao em relação ao teor de P ₂ O ₅	71
Gráfico 12 - Teor Al ₂ O ₃ /Cao em relação ao teor de P ₂ O ₅	71
Gráfico 13 - Teor P ₂ O ₅ /Cao em relação ao teor de P ₂ O ₅	72
Gráfico 14 - Difrátogramas do tempo experimental de 7 dias(168H), região do topo da amostra.	74
Gráfico 15 - Difrátogramas do tempo experimental de 7 dias(168H), região do meio da amostra.	75
Gráfico 16 - Difrátogramas do tempo experimental de 28 dias(672H), região do topo da amostra.	76
Gráfico 17 - Difrátogramas do tempo experimental de 28 dias(672H), região do meio da amostra.	77
Gráfico 18 - Variação da microdureza / Idade.	79
Gráfico 19 - Variação da microdureza/região.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fases cristalinas dos fosfatos de cálcio, representados por suas respectivas razões molares.	27
Tabela 2 - CPV-ARI.	31
Tabela 3 - Descrição das matérias-primas utilizadas com a respectiva composição e identificação do fabricante.	42
Tabela 4 - Média e desvio padrão das porcentagens de solubilidade dos cimentos nos tempos experimentais de 7 e 28 dias.....	58
Tabela 5 - Variação do PH com a evolução do tempo, média e desvio padrão de todos os cimentos.	61
Tabela 6 - Análise química obtida por FRX das amostras de topo e meio dos cimentos, nos tempos experimentais de 7 e 28 dias.....	69
Tabela 7 - Percentual das razões molares dos óxidos e cálculo das proporções nas idades de 7 e 28 dias e na região do topo da amostra.	69
Tabela 8 - Percentual das razões molares dos óxidos e cálculo das proporções nas idades de 7 e 28 dias e na região do meio da amostra.	70
Tabela 9 - Média da microdureza no tempo experimental de 7 dias e regiões de topo com saliva, topo sem saliva e meio da amostra.	78
Tabela 10 - Média da microdureza no tempo experimental de 28 dias e regiões de topo com saliva, topo sem saliva e meio da amostra.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADA	American Dental Association.
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio.
Bi ₂ O	Óxido de Bismuto.
Bis-GMA	Bisfenol Glicidil Metacrilato.
BMPs	Proteínas Ósseas Morfogenéticas.
°C	Graus Celsius.
Ca ₃ Al ₂ O ₆ / C3A	Aluminato Tricálcico.
Ca	Cálcio.
Ca ₆ Al ₁₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	Etringita.
Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ / C4AF	Ferroaluminato tetracálcico.
CaHPO ₄ .2H ₂ O	Fosfato Dibásico de Cálcio Diidratado.
Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O	Fosfato Octacálcio.
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Fosfato Tricálcico.
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hidroxiapatita.
CaHPO ₄	Mono- hidrogênio Fosfato de Cálcio.
Ca ₂ SiO ₄ / C2S	Silicato Dicálcico.
Ca ₃ SiO ₅ / C3S	Silicato Tricálcico.
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio.
CaO	Óxido de Cálcio.
Ca/P	Cálcio/Fósforo.
CO ₂	Dióxido de Carbono.
CPC	Cimento de Fosfato de Cálcio.
CP	Cimento Portland.
Fe ₂ O ₃	Óxido ferroso.
GP	Gigapascals.

HÁ	Hidroxiapatita.
IRM	Material Restaurador Provisório.
K	Potássio.
K ₂ O	Óxido de Potássio.
Mg	Magnésio.
MgO	Óxido de Magnésio.
Mpa	Megapascal.
MTA	Agregado Trióxido Mineral.
Nm	Nanômetro.
Na	Sódio.
Na ₂ O	Óxido de Sódio.
OH	Íons Hidroxila.
P	Fósforo.
PGA	Ácido poliglicólico.
PH	Potencial Hidrogeniônico.
PLLA	Ácido poli-L-lático.
PMMA	Polimetil metacrilato.
(PO ₄) ₃	Fosfato.
SiO ₂	Óxido de Silício.
SO ₃	Trióxido de Enxofre.
Sr	Estrôncio.
TCP	Fosfato Tricálcico.
TiO ₂	Óxido de Titânio.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CLASSIFICAÇÕES DOS BIOMATERIAIS	19
2.1.1	Classificações quanto a origem	19
2.1.1.1	Autólogo ou Autógeno.....	19
2.1.1.2	Homógeno ou Alógeno	19
2.1.1.3	Heterógeno ou Xenógeno.....	19
2.1.1.4	Sintético ou Aloplástico	20
2.1.2	Classificação quanto à reação biológica.	20
2.1.2.1	Biotoleráveis.....	20
2.1.2.2	Bioinerte.....	20
2.1.2.3	Bioativos	20
2.1.2.4	Bioabsorvíveis	21
2.1.3	Classificação quanto ao mecanismo de ação	21
2.1.3.1	Osteocondução	21
2.1.3.2	Osteoindução	21
2.1.3.3	Osteopromoção.....	22
2.1.3.4	Osteogênese.....	22
2.1.4	Classificação quanto à característica física	22
2.1.5	Classificação quanto à composição química	23
2.1.5.1	Biomateriais Metálicos	23
2.1.5.2	Biomateriais Poliméricos	23
2.1.5.3	Biomateriais Compósitos	25
2.1.5.4	Biomateriais Cerâmicos	25
2.2	BIOCERÂMICAS	26
2.3	CIMENTO PORTLAND	29
2.3.1	Aplicações do cimento Portland na odontologia	31
3	MATERIAL E MÉTODOS	42

3.1	MANIPULAÇÃO DOS CIMENTOS	42
3.2	CARACTERIZAÇÕES DOS CIMENTOS	45
3.2.1	Avaliação da perda de massa e solubilidade	45
3.2.2	Avaliações da variação do ph	47
3.2.3	Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG)	49
3.2.4	Fluorescência de raios-x (FRX)	51
3.2.5	Difração de raios-x (DRX)	52
3.2.6	Microdureza	54
3.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	AVALIAÇÃO DA PERDA DE MASSA E SOLUBILIDADE	58
4.2	AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH	59
4.3	TERMOGRAVIMETRIA (TG)	62
4.4	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	68
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	72
4.6	MICRODUREZA	78
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	80
5	CONCLUSÃO	84
6	REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de biomateriais remonta à pré-história, no entanto, a palavra “biomaterial” como a utilizamos atualmente, há poucos anos foi introduzida na nomenclatura médica (GUTIERRES et.al.,2006).

Segundo a Conferência de Consenso em Biomateriais para aplicações clínicas de 1982, um biomaterial pode ser definido como: “Toda substância (com exceção de drogas) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que durante um período de tempo indeterminado é empregada como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais” (WILLIAMS, 1987). Isto significa que no sentido mais amplo são enquadrados nesta categoria todos os materiais empregados na medicina, odontologia, medicina veterinária e farmacologia, além daqueles que entram na forma de implantes em contato direto com o tecido do corpo (SANTOS, 2002).

Para a utilização de biomateriais em organismos vivos, algumas características são fundamentais como: ser biocompatível; não ser tóxico nem carcinogênico; ser quimicamente estável; ter estabilidade mecânica adequada; ter peso, forma e densidade adequados; ser relativamente barato; ser biofuncional, e desempenhar a função para o qual foi fabricado com a máxima eficiência (SILVER & DOILLON, 1989).

Um biomaterial pode ser escolhido, para uma determinada aplicação, em função da similaridade química ou física do material com o tecido a ser substituído. Assim, é necessário o entendimento e o domínio, não apenas da obtenção do biomaterial, mas também de suas respostas celulares. Logo, um biomaterial tem como principal função, por exemplo, não só o preenchimento de um espaço vazio originado pela perda do tecido, como também promover resposta celular adequada (WILLIAMS, 1987).

Nesse sentido, a biocompatibilidade (efeito do ambiente orgânico no material e efeito do material no organismo), a biodegradabilidade (fenômeno em que o material é degradado ou solubilizado em fluidos tissulares, desaparecendo do sítio de implantação), bem como a velocidade de degradação do material são características desafiadoras para o desenvolvimento e fundamentais para a escolha de um biomaterial (PEREIRA; VASCONCELOS; ORÉFICE, 1999; TABATA, 2009).

Observando-se a evolução dos biomateriais, estes conceitos de biocompatibilidade e biodegradabilidade fazem parte de uma segunda geração de biomateriais. Na primeira geração,

foram desenvolvidos os materiais bioinertes, cujo foco para seu desenvolvimento era o de não provocar reação de corpo estranho no organismo (HENCH, 1980). Já a terceira geração, inclui os materiais capazes de estimular respostas celulares específicas no nível molecular (HENCH; POLAK, 2002).

Essas três gerações são interpretadas de forma conceitual e não cronológica, visto que cada uma delas representa uma evolução nas propriedades dos materiais envolvidos, de acordo com as necessidades e exigências que surgiam (NAVARRO et al., 2008).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial da adição de Fosfato Tricálcico ao Cimento Portland CPV-ARI em ambiente bucal (saliva artificial), e sua utilização como cimento odontológico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Verificar a influência da adição de Fosfato Tricálcico na hidratação do cimento Portland CPV-ARI e sua estabilidade em ambiente bucal (saliva artificial).
- Observar a estabilidade dos hidratados do cimento utilizando ensaios de solubilidade, pH e termogravimetria em função das regiões de proximidade com saliva artificial.
- Avaliar a distribuição de fases hidratadas do cimento contendo Fosfato Tricálcico através dos ensaios FRX, e DRX nas regiões de proximidade com saliva artificial.
- Analisar as propriedades micro-mecânicas dos cimentos empregando a técnica de Microdureza Vickers das regiões em contato com saliva artificial e sem contato com saliva artificial.
- Examinar a morfologia dos cimentos utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CLASSIFICAÇÕES DOS BIOMATERIAIS

Eles variam não somente em relação à sua origem e composição química, mas também quanto à sua ação mecânica e configuração espacial (blocos sólidos, lâminas, esponjas porosas e hidrogéis) (GIANNOUDS; DINOPOULOS; TSIRIDIS, 2005; ABUKAWA et al., 2006).

2.1.1 Classificações quanto a origem

Com relação a sua origem, os biomateriais são classificados em sintéticos e naturais (RAWLINGS, 1993).

2.1.1.1 Autólogo ou Autógeno

Os materiais autógenos, os quais são provenientes do próprio organismo, têm como vantagens a biocompatibilidade, não apresentam potencial imunogênico e não oferecem risco de transmissão de doenças, além do grande potencial osteogênico das células transplantadas (TOTH et al., 1995). As desvantagens são a disponibilidade limitada do material do local doador e a morbidade e desconforto para o paciente (SCARANO et al., 2006).

2.1.1.2 Homógeno ou Alógeno

Os materiais alógenos, que são provenientes de outros indivíduos da mesma espécie, possuem a vantagem de poderem ser obtidos a partir de cadáveres e de serem processados e armazenados em bancos, como por exemplo, os ossos (BUCK & MALININ, 1994). Porém seu uso envolve certo risco em relação à antigenicidade, mesmo que, usualmente, sejam pré-tratados por congelamento, radiação ou agentes químicos, visando evitar reação de corpo estranho (OGATA et al., 2006).

2.1.1.3 Heterógeno ou Xenógeno

Os materiais xenógenos, os quais são obtidos de indivíduos de outras espécies, são muito empregados devido à facilidade de obtenção, como por exemplo, a partir de osso bovino (BAUER & MUSCHLER, 2000). Entretanto, a utilização dos enxertos de origem bovina, apresentam como desvantagens a possibilidade de transmissão de doenças e a reação imune do hospedeiro ao material enxertado, em casos onde o enxerto apresente remanescentes de matriz

orgânica, o que diminui a aceitação da utilização desses materiais pelos pacientes e pelos profissionais (CALLAN & ROHRER, 1993).

2.1.1.4 Sintético ou Alopástico

Correspondem a biomateriais classificados ou subdivididos conforme sua origem (natural ou sintética) ou sua composição química (metálicos, cerâmicos, polímeros ou compósitos) (OLIVEIRA et al., 2009).

2.1.2 Classificação quanto à reação biológica.

Em relação à reação tecidual, os biomateriais podem ser classificados em: biotoleráveis, bioinertes, bioativos e bioabsorvíveis.

2.1.2.1 Biotoleráveis

Materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes por meio da formação de camada envoltória de tecido fibroso. Esta camada é induzida por meio da liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos assim como a grande maioria dos metais.

2.1.2.2 Bioinerte

Materiais também tolerados pelo organismo, mas a formação de envoltório fibroso é mínima, praticamente inexistente. O material não libera componente ou, mais realisticamente, o faz em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta fagocítica será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após o implante. Em alguns casos esta camada é praticamente imperceptível. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio e suas ligas e carbono.

2.1.2.3 Bioativos

Materiais em que ocorrem ligações químicas entre o material e o tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química entre esses materiais e a parte mineral

óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osteoindução por meio do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

2.1.2.4 Bioabsorvíveis

Materiais que são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo após certo período de tempo em contato com os tecidos. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função de ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Exemplos desses materiais são a Hidroxiapatita (HA) e o ácido polilático (HENCH E WILSON, 1993).

2.1.3 Classificação quanto ao mecanismo de ação

Os biomateriais podem também ser classificados de acordo com seu mecanismo de ação em osteogênicos, osteoindutores, osteopromotores e osteocondutores. Mudanças tecnológicas na produção dos biomateriais e na obtenção dos substitutos ósseos são responsáveis por conferir a estes materiais características de osteoindução, osteocondução ou osteogênese, e estes fatores são o grande foco atual da bioengenharia (CARVALHO et al., 2004).

2.1.3.1 Osteocondução

É a habilidade para suportar o crescimento ósseo ao longo de uma superfície de contato. A capacidade osteocondutora é atribuída ao material, geralmente inorgânico, que orienta a proliferação celular, permitindo a aposição de tecido ósseo originado de células osteoprogenitoras já existente (SANADA et al., 2003). Assim, os materiais osteocondutores são biocompatíveis e formam um arcabouço para deposição e proliferação celular com atividade osteoblástica. Os materiais osteocondutores mais comuns usados na Implantodontia são os aloplásticos e os heterógenos (CARVALHO et al., 2004).

2.1.3.2 Osteoindução

É a habilidade para induzir células mesenquimais indiferenciadas a se diferenciarem em osteoblastos (SANADA et al., 2003). O processo de osteoindução envolve a formação de novo osso a partir das células osteoprogenitoras do leito receptor, derivadas das células mesenquimais indiferenciadas, que se diferenciam sob a influência de um ou mais agentes

indutores. Os materiais homogêneos e os autógenos são os agentes osteoindutores mais usados em Implantodontia (CARVALHO et al., 2004).

2.1.3.3 Osteopromoção

É a habilidade para atuar separando células com características distintas, como fibroblastos e osteoblastos. Na regeneração tecidual guiada os materiais osteopromotores buscam impedir que fibroblastos proliferem para dentro da região do defeito ósseo em detrimento dos osteoblastos que proliferam mais lentamente (SANADA et al., 2003). É caracterizado pelo uso de meios físicos (membranas ou barreiras) que promovem o isolamento anatômico de um local, permitindo a seleção e proliferação de um grupo de células, predominantemente osteoblastos, a partir do leito receptor e simultaneamente impedem a ação de fatores concorrentes inibitórios ao processo de regeneração. Nesta técnica é imperioso que haja um espaço biológico entre a barreira ou membrana e o defeito ósseo (CARVALHO et al., 2004). A regeneração óssea guiada é a técnica que usa a osteopromoção como princípio biológico.

2.1.3.4 Osteogênese

É a habilidade para estimular a formação de osso diretamente a partir de osteoblastos, o que é feito geralmente por materiais orgânicos. (SICCA et al., 2000; CARVALHO et al., 2004). O osso autógeno é o único biomaterial disponível com propriedade osteogênica. A sua forma mais eficaz é o osso esponjoso, que contém a maior concentração de células ósseas. O novo osso é regenerado pelos osteoblastos endósseos e pelas células que se originam na medula transferidas junto ao enxerto.

2.1.4 Classificação quanto à característica física

Anorgânico, inorgânico ou mineralizado: por meio de processo químico, os componentes orgânicos são removidos e a matriz inorgânica é preparada na forma de grânulos com dimensões variadas (NOVAES JR. et al., 2002).

Desmineralizado: por meio de processo químico, os componentes inorgânicos e celulares são removidos permanecendo os componentes da matriz extracelular, podendo ou não incluir as BMPs (GARG, 1999).

Fresco: o material é obtido e utilizado sem nenhum tipo de processamento.

2.1.5 Classificação quanto à composição química

2.1.5.1 Biomateriais Metálicos

Os materiais metálicos são normalmente combinações de elementos metálicos. Eles possuem um número grande de elementos não-localizados, ou seja, seus elétrons não estão ligados a qualquer átomo em particular (CALLISTER JR., 2002). Muitas das propriedades dos metais são atribuídas a estes elétrons e, por isso, os metais são excelentes condutores de eletricidade e calor e não transparentes à luz. São resistentes, mas deformáveis, sendo por isso utilizados em muitas aplicações estruturais (PADILHA, 1997).

Os biomateriais metálicos são considerados os menos biocompatíveis de todos os biomateriais sintéticos (LIMA P.M., 2004). Poucos materiais metálicos utilizados na indústria são biocompatíveis e possíveis de serem usados no corpo humano (DAVIS JR, 2003). Eles são propensos a apresentar corrosão em meio fisiológico. Mesmo se utilizando metais mais resistentes à corrosão, como o aço inoxidável e as ligas de cobalto-cromo e de titânio, ainda assim esses materiais são corroídos. Assim, devido à corrosão, possíveis efeitos sistêmicos dos produtos de degradação dessas ligas metálicas devem ser considerados (SINHORETI MAC, 2013). Outras desvantagens das ligas metálicas são suas altas densidades e elevados módulos de elasticidade, quando comparados com os dentes e outros tecidos da cavidade bucal. Entretanto, embora os biomateriais metálicos apresentem esses inconvenientes, eles possuem propriedades mecânicas superiores aos outros biomateriais (LIMA P.M., 2004), como a capacidade em suportar estresse sob tensão, podendo certas ligas atingir valores muito elevados, apresentando dessa forma natureza dinâmica (DAVIS JR, 2003). Por isso, biomateriais metálicos resistentes o suficiente para suportar altas cargas sem fraturar por fadiga são amplamente utilizados para reconstruções parciais ou totais de dentes e outras estruturas ósseas da cavidade bucal (DAVIS JR, 2003).

Em razão das propriedades mecânicas, da resistência à corrosão e da biocompatibilidade, o titânio puro e suas ligas figuram hoje entre os biomateriais metálicos mais utilizados na Odontologia (SUBA C., 2005), sejam nos implantes osseointegrados ou em estruturas metálicas de prótese sobre implantes, eliminando, dessa forma, possíveis efeitos biológicos adversos entre as diferentes ligas metálicas empregadas nas mais diversas situações clínicas (CECCONI B.T., 2002).

2.1.5.2 Biomateriais Poliméricos

São materiais constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas ou naturais. No caso da maioria dos polímeros, essas moléculas se encontram na forma de cadeias longas e flexíveis, cujo elemento principal consiste em uma série de átomos de carbono. Essas longas moléculas são compostas por entidades estruturais denominadas de mero, que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia. Um único mero é chamado monômero, enquanto o termo polímero significa muitos meros (CALLISTER JR., 2002).

Os biomateriais poliméricos sintéticos foram utilizados pela primeira vez na Odontologia no século 19, quando a guta-percha, material derivado do látex, foi utilizada como material de moldagem. Ainda hoje, a guta-percha é um material de extrema relevância clínica, com ampla utilização nos tratamentos endodônticos (BHADURI S.B., 2009). O primeiro polímero rígido introduzido na Odontologia foi o polimetil metacrilato (PMMA), o qual vem sendo utilizado desde 1930 para as mais diversas situações clínicas, principalmente a confecção de dentes e próteses artificiais, além de aparelhos ortodônticos. Em 1963, foi desenvolvida a molécula de Bis-GMA (Bisfenol Glicidil Metacrilato) (BOWEN R.L., 1963), um importante passo no desenvolvimento dos biomateriais poliméricos, visto que, até hoje, o Bis-GMA e várias outras moléculas continuam sendo desenvolvidas e estudadas para serem empregadas na Odontologia Restauradora. Atualmente, grande parte das pesquisas continuam focadas na síntese de novos monômeros resinosos para fabricação de adesivos dentinários que formem polímeros cada vez mais estáveis no que diz respeito à união dente-restauração (EPASINGHE D.J., 2012; LEAL F.B., 2012).

Os polímeros abrangem uma variedade imensa de materiais odontológicos, que vão desde os materiais de moldagem até os materiais utilizados em cirurgias, como fios de sutura ou biomateriais à base de silicone usados nos procedimentos de reconstrução facial (BHADURI S.B., 2009). Devido à baixa densidade, os polímeros são adequados para substituição de tecidos moles da cavidade bucal. Entretanto, eles não devem ser tóxicos ou apresentar resíduos monoméricos. As principais características desses polímeros são a alta ductilidade, boa compatibilidade e resiliência, além de não serem susceptíveis ao processo corrosivo. Baixas resistências mecânicas inerentes a esses materiais podem ser melhoradas reforçando-os com fibras de carbono (BHADURI S.B., 2009).

Um polímero muito utilizado em cirurgias faciais é o polietileno poroso, que possui uma estrutura linear da cadeia de carbono e serve como polímero base para outros materiais, tais como o polipropileno e o politetrafluoretileno (RAH D.K., 2000). O polietileno poroso não

sofre degradação e não reabsorve significativamente, além de apresentar a vantagem de permitir o crescimento vascular e de tecido mole e ósseo (MAIA M., 2010). Há também os polímeros reabsorvíveis, que podem ser utilizados nas cirurgias de fixação óssea como alternativa ao titânio e suas ligas. Esses polímeros geralmente são formados por copolímeros, compostos por substâncias como o ácido poli-L-lático (PLLA) e o ácido poliglicólico (PGA) (BURSTEIN F.D., 2008).

2.1.5.3 Biomateriais Compósitos

Compósitos são materiais obtidos pela combinação de dois ou mais materiais ou fases, com o objetivo de aproveitar as características desejadas de cada material. Nesse sentido, vários materiais compósitos têm sido desenvolvidos pela engenharia. Em nível atômico, materiais como ligas metálicas e polímeros poderiam ser denominados compósitos por serem constituídos de diferentes e distintos agrupamentos atômicos. Alguns autores consideram como compósito o material constituído de dois ou mais elementos químicos diferentes possuindo uma interface distinta e reconhecível entre eles (ALEXANDER et al., 1996)

Nessa combinação, os constituintes retêm suas identidades, ou seja, não se dissolvem ou se descaracterizam completamente e atuam em conjunto, fazendo com que as propriedades do compósito sejam superiores às dos constituintes individualmente (SILVESTRE FILHO, 2001).

Os materiais compósitos são constituídos de uma ou mais fases descontínuas fixadas dentro de uma fase contínua. A fase descontínua, denominada material de reforço, é usualmente mais rígida e mais resistente que a fase contínua (aglomerante), chamada de matriz. De forma simples, esses materiais podem ser classificados em compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais (CALLISTER JR., 2002)

Em ortopedia, materiais compósitos têm encontrado aplicação em dois grupos. O primeiro refere-se à fabricação de aparelhos diversos como, por exemplo, cadeiras de rodas, e o segundo grupo inclui a confecção de próteses externas e internas (SILVESTRE FILHO, 2001). Os compósitos também são bastante utilizados na odontologia (compósitos metal-cerâmico e metal-polímero) e nas cirurgias craniomaxilofaciais (compósitos cerâmico-polímero).

2.1.5.4 Biomateriais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são compostos entre os elementos metálicos e não-metálicos. São frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. A grande variedade de materiais que se enquadram nessa classificação inclui cerâmicos que são compostos por materiais argilosos, cimento e vidro. Esses materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor e são mais resistentes a altas temperaturas e a ambientes abrasivos do que os materiais metálicos e poliméricos (CALLISTER JR., 2002).

2.2 BIOCERÂMICAS

De origem cerâmica, as biocerâmicas, são amplamente utilizadas na medicina e odontologia, tornando-se uma classe importante de biomateriais (DOROZHKIN S.V., MATER, J., 2007). Possuem propriedades tais como baixa densidade, estabilidade química, alta resistência ao desgaste e biocompatibilidade, sendo a última um resultado direto de suas composições que contêm íons normalmente encontrados no ambiente fisiológico, tais como Ca^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} e Na^{+} (WANG, M.,2003; L. L. HENCH, J. AM,1998). Destacam-se como materiais biocerâmicos: hidroxiapatita, alumina, zircônia e biovidros (FARZADI, A. et al 2011).

As biocerâmicas são classificadas de acordo com sua interação com os tecidos, como bioinertes ou bioativas, sendo as últimas subdivididas em reabsorvíveis ou não reabsorvíveis (BEST S.M.,et al, 2008). Os materiais bioinertes não formam ligações bioquímicas interfaciais com os tecidos com os quais estão em contato, não apresentando quase nenhuma influência sobre os mesmos, como, por exemplo, a alumina e a zircônia (RAMLI, R.et al, 2011). Já os bioativos possuem essa habilidade de ligação interfacial ao tecido ósseo, como é o caso da hidroxiapatita e dos biovidros (YELTEN, A.et al, 2011; DELFINO, C.S. et al, 2010).

Com o advento da nanotecnologia, tornou-se possível usar biocerâmica como cimento radicular agregando todos os benefícios das biocerâmicas (FAYYAD D.M., 2011). Assim, sendo aplicáveis para uso odontológico e possuindo propriedades hidrofílicas, os cimentos biocerâmicos estão sendo introduzidos no mercado. A sua composição inclui silicatos tricálcicos e dicálcicos, fosfatos de cálcio, hidróxido de cálcio e um radiopacificador (BUENO C.R., et al .2016; ZHANG W. et al ,2009).

Atualmente, as biocerâmicas de fosfato de cálcio são os principais materiais pesquisados e utilizados na formulação de biomateriais empregados em casos clínicos onde há a necessidade de neoformação óssea. E isso é justificado pelo fato dos fosfatos de cálcio possuírem características mineralógicas semelhantes à estrutura dental e tecidos ósseos. Além disso, são materiais que apresentam excelente biocompatibilidade, bioatividade e variadas taxas de dissolução e adsorção, que são condições propícias aos processos de osteoindução e osseointegração (BEST S.M., 2008). O pH durante e depois do período de consistência deve ser similar ao fisiológico para evitar danos citotóxicos ($6.5 \leq \text{pH} \leq 8.5$) (DRIESSENS et al., 1997).

Existem fosfatos de cálcio em diversas fases cristalinas que são obtidos por diferentes métodos de fabricação e utilizados posteriormente na composição de cimentos odontológicos (cimentos de fosfato de cálcio). Uma forma de se classificar os fosfatos de cálcio é por meio da razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo (relação Ca/P).

A Tabela abaixo, mostra algumas fases cristalinas e composições de fosfatos de cálcio, representados por suas respectivas razões molares (AOKI, 1991).

Tabela 1 - Fases cristalinas dos fosfatos de cálcio, representados por suas respectivas razões molares.

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_3\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Fonte: AOKI, H (1991).

Algumas pesquisas in vivo que utilizaram diferentes metodologias e composições de biocerâmicas avaliaram a formação do tecido ósseo e da osseointegração em função do tempo de aplicação do material (LEVANDOWSKI-JR, 2009). Os resultados colocam em evidência

duas diferentes biocerâmicas e que são até hoje os fosfatos de cálcio mais conhecidos e estudados: hidroxiapatita (HA) e fosfato tricálcico (TCP). Estes biomateriais são naturalmente bioativos e apresentam excelente biocompatibilidade, bioatividade, diferentes taxas de dissolução, ausência de toxicidade e osteocondutividade (indicam o caminho para o crescimento ósseo), favorecendo dessa forma a osteoindução, osseointegração e a neoformação óssea quando colocados em meio biológico (GUASTALDI A.C., 2010).

Tais características positivas podem ser explicadas pela natureza química destes materiais que por serem formados basicamente por íons cálcio e fosfato, participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica. Estes fosfatos podem ser transformados em cerâmicas biocompatíveis e osteocondutoras (isto é, com capacidade para fazer com que o crescimento ósseo ocorra sobre a superfície e através dos poros do material) (KAWACHI, E. Y., 2000).

De forma genérica, as biocerâmicas de fosfato de cálcio degradam, com uma velocidade dada pela seguinte ordem: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A reabsorção do material que representa esta degradação é causada pela dissolução, que depende do produto de solubilidade do material e do pH local no meio fisiológico, pela desintegração física em partículas menores e, ainda, por fatores biológicos, como a fagocitose, a presença de leucócitos e de mediadores químicos que causam a redução do pH local. A velocidade de reabsorção pode aumentar com o aumento da área superficial, com o decréscimo da cristalinidade e, no caso da hidroxiapatita, pela substituição de CO_3^{2-} nos sítios de fosfato e por Mg^{2+} , Sr^{2+} nos sítios de cálcio (HENCH, L. L., 1991). Entre os materiais que apresentam velocidade de reabsorção precíavel um dos mais estudados é o fosfato tricálcico (EGGLI, P. S., 1988; GAO, T. J., 1997) com razão Ca/P igual a 1,5. Este material é biodegradável e biocompatível, sendo parcialmente reabsorvido entre 6 e 15 semanas após o implante, dependendo da porosidade (HENCH, L. L., 1991).

As biocerâmicas apresentam alto grau de bioatividade, mas, por outro lado, apresentam propriedades mecânicas, em geral, não adequadas à necessidade de produção de implantes para fins estruturais (ORÉFICE, R. L., 1995). Cerâmicas são caracterizadas por apresentar baixa tenacidade e altos módulos de elasticidade (o módulo de elasticidade de vidros bioativos é igual a 80 GPa) quando comparadas com o osso cortical humano (módulo de elasticidade varia de 7-20 GPa) (HENCH, L.L., 1991), que comprometem o uso e o processamento desses materiais para aplicações biomédicas. Como solução para a necessidade de produção de materiais

bioativos com propriedades mecânicas mais comparáveis às de tecidos como o osso cortical, pode ser citada a produção de compósitos envolvendo a fase bioativa (cerâmica) e um segundo componente (SILVA JR. E ORÉFICE, 2001).

2.3 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico produzido por meio da calcinação da mistura do calcário e argila, ou outros materiais similares e suficientemente reativos, a uma temperatura de 1450 °C (TAYLOR, 1990). O Calcário (CaCO_3) é a fonte de óxido de cálcio do cimento. A argila é a fonte de sílica (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxidos ferrosos (Fe_2O_3), sendo estas as principais matérias primas do cimento (RAMACHANDRAN, 2002). Esses materiais moídos e calcinados sofrem uma fusão incipiente formando um novo material conhecido como clínquer (NEVILLE, 1997).

No final do processo de produção do cimento Portland, após o resfriamento, ocorre a moagem do clínquer em partículas menores que 75 μm misturado com até 5% de gipsita com a finalidade de controle inicial da pega do cimento Portland (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

O clínquer é formado por novos compostos denominados de compostos potenciais, são eles: Silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (LEA, 2004). Há no clínquer outros compostos (óxidos de magnésio (MgO), óxidos de cálcio (CaO), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de titânio (TiO_2), compostos alcalinos e sulfatos, mas em menor quantidade. Essa ocorrência, muitas vezes, se dá devido à presença de impurezas dos principais constituintes ou pela transformação indevida em alguma etapa da produção do clínquer (RAMACHANDRAN, 2002).

As adições são outras matérias-primas que, ao serem misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a diversificação dos cimentos Portland disponíveis no mercado. Essas outras matérias-primas são o gesso, as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos e os materiais carbonáticos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002).

Normalmente, o cimento Portland contém quatro fases principais: alita, belita, aluminato e ferrita. Outras fases, como sulfatos alcalinos e óxidos de cálcio, estão presentes em pequenas quantidades (TAYLOR, 1997).

A alita - silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) - é a principal fase do cimento Portland. Essa fase constitui cerca de 50 a 70% do cimento Portland (TAYLOR, 1997). O silicato tricálcico participa na produção do calor de hidratação, interfere no tempo de presa e é o principal componente responsável pela resistência em curto prazo no primeiro mês de cura, principalmente (MORÁVIA, 2006). O silicato tricálcico é o maior responsável pela resistência em todas as idades e, especialmente, até o fim do primeiro mês de cura. (OLIVEIRA, 2003).

Belita, que constitui, cerca de, 15 a 30% do cimento Portland, é constituída pelo silicato bicálcico - Ca_2SiO_4 - (TAYLOR, 1997). O silicato bicálcico é o principal responsável pela resistência do cimento em longo prazo (MORÁVIA, 2006). Essa fase adquire maior importância no processo de endurecimento a partir de um longo período. Essa fase é responsável pelo ganho de resistência a um ano ou mais (OLIVEIRA, 2003).

O Aluminato constitui 5 a 10% do clínquer do cimento Portland, é composto por aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) (TAYLOR, 1997). Ele é o principal componente que interfere no tempo de presa e atua como fundente na fabricação do cimento Portland (MORÁVIA, 2006); e também contribui para a resistência, especialmente no primeiro dia (OLIVEIRA, 2003). A ferrita constitui cerca de 5 a 15% do clínquer é constituído pelo ferro aluminato tetracálcico ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) (TAYLOR, 1997). Esse componente atua como um fundente (MORÁVIA, 2006).

O aluminato tricálcico e o ferro aluminato tetracálcico pouco contribuem para a resistência, entretanto, ambos componentes são mineralizadores e tornam possível o cozimento dos cimentos em temperaturas industrialmente acessíveis (CÁNOVAS, 1988).

O teor de MgO é geralmente limitado a 4-5%, pois as quantidades desse componente acima de 2% podem formar o periclásio, o qual através de uma reação lenta com a água pode causar uma expansão destrutiva do concreto endurecido. Cal livre (óxido de cálcio) pode comportar de maneira semelhante. O conteúdo excessivo de SO_3 também pode causar expansão. Álcalis como o K_2O e Na_2O podem sofrer reações expansivas com certos agregados (TAYLOR, 1997).

Existem vários tipos de cimento Portland com diferentes características. As variáveis mais importantes são a velocidade de endurecimento, a velocidade de desprendimento de calor, a quantidade de calor desprendido durante a hidratação e a resistência do cimento endurecido no ataque de soluções de sulfatos. Essas características são influenciadas pelas proporções

relativas das quatro fases (alita, belita, aluminato e ferrita) e por fatores físicos, como a finura alcançada na moagem (TAYLOR, 1997).

O cimento portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) embora contemplado pela ABNT como norma separada do cimento portland comum, é na verdade um tipo particular deste, que tem a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação. O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquira elevadas resistências, com maior velocidade. Após 7 dias possui resistência a compressão maior ou igual a 34Mpa. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002).

Tabela 2 - CPV-ARI.

Tipo de cimento portland	Sigla	Composição (% em massa)		Norma Brasileira
		Clínquer + gesso	Material carbonático	
Alta Resistência Inicial	CP V-ARI	100-95	0-5	NBR 5733

Fonte: Associação Brasileira De Cimento Portland (2002).

2.3.1 Aplicações do cimento Portland na odontologia

O MTA apresenta-se como um pó constituído de finas partículas hidrofílicas (LEE; MONSEF; TORABINEJAD, 1993), compostas principalmente por óxido de cálcio, sílica e óxido de bismuto (ASGARY et al., 2005; ASGARY et al., 2006; PARIROKH; TORABINEJAD et al., 2010).

TORABINEJAD et al.(1999), apresentaram o MTA como material experimental e potencial material restaurador em endodontia, e descreveram procedimentos de aplicação para o MTA em capeamento pulpar em pulpites reversíveis, apexificação, reparos em perfurações laterais cirúrgicas e não cirúrgicas.

Inicialmente o MTA foi comercializado na cor cinza com o nome de ProRoot (Dentsply, Tulsa Dental, Oklahoma, USA). Para o uso em áreas estéticas, a Dentsply lançou o MTA de cor branca em 2002, chamado de ProRoot MTA. Ambos os cimentos são constituídos de 75% de cimento Portland, 5% de sulfato de cálcio diidratado (gesso) e 20% de óxido de bismuto, responsável pela radiopacidade do material (ESTRELA et al., 2000). A cor branca é resultante da diminuição de um de seus componentes, o trióxido de ferro, ocasionando apenas a alteração

de cor, sem a modificação de qualquer uma de suas outras propriedades (ASGARY et al., 2005; ASGARY et al., 2006; WANG et al., 2010).

O MTA é composto por 53,1% de silicato tricálcico, 22,5% silicato dicálcico, 21,6% óxido de bismuto (Bi_2O_3) (CAMILLERI 2007; CAMILLERI 2008; GANDOLF et al. 2010), podendo apresentar outros elementos. Os silicatos tricálcicos e dicálcicos são os componentes principais do cimento Portland (CP), sendo, portanto, considerado um cimento à base de silicato de cálcio.

A partir da observação de que o principal componente do MTA é o CP, vários estudos têm demonstrado que as propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas desses cimentos são semelhantes (ESTRELA et al.2000; ISLAM et al.2006; OLIVEIRA et al.2007). No entanto, o MTA contém um agente radiopacificador, o Bi_2O_3 (PETERS, 2002).

WUCHERPFENNING E GREEN (1999) foram os primeiros autores a chamar a atenção para a semelhança entre o MTA e o cimento Portland, relatando que o MTA e o cimento Portland pareciam idênticos, macroscopicamente, microscopicamente e por análise de difração de raios-X. Para a verificação de biocompatibilidade do cimento Portland, células osteoblasto-like (MG-63) foram cultivadas na presença do cimento Portland e do MTA. As culturas de 4 a 6 semanas mostraram que ambas as substâncias permitiram a formação de matriz de maneira similar. Os mesmos autores, em experiência com ratos adultos, usaram o cimento Portland e o MTA como capeadores pulparez diretos após a exposição estéril da polpa. Cinco animais por grupo foram mortos após uma, duas, três e quatro semanas e os dentes processados em cortes histológicos. A observação microscópica comprovou que ambos os materiais possuíam um efeito similar sobre as células pulparez. Foi observada a aposição de dentina reparadora em alguns casos nas primeiras duas semanas após os procedimentos com ambos os materiais. Os autores afirmaram que essas observações preliminares sugerem que o cimento Portland pode ser um material obturador ideal, assim como o MTA. Comparando a ação de agente capeador para polpa do MTA branco com outros cimentos endodônticos - Dycal, cimento de fosfato beta-tricálcico e cimento Portland branco - em dentes de porcos, os resultados não mostraram nenhuma diferença significativa em relação à resposta da polpa entre os materiais (SHAYEGAN et al.,2009, citados por PARIROKH E TORABINEJAD, 2010).

FUNTEAS, WALLACE E FOCHTMAN (2003) compararam a composição do cimento Portland e MTA. Duzentos gramas de cada cimento foram pesados e adicionados ácido cítrico e peróxido de hidrogênio para posterior digestão. Após o preparo inicial, as amostras foram

submetidas à análise por meio de espectrometria de emissão com fonte de plasma acoplado. As análises comparativas revelaram semelhança entre os materiais. De 15 elementos detectados (alumínio, arsênio, bário, bismuto, cálcio, cromo, cobre, ferro, magnésio, manganês, níquel, chumbo, titânio, vanádio e zinco), 14 foram comuns à composição dos dois cimentos. Apenas o óxido de bismuto, encontrado no cimento MTA, não estava presente na composição do cimento Portland. Não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes na quantificação desses elementos comuns. Os autores concluíram que os cimentos Portland têm sido empregados para diversas finalidades na construção civil, sem, no entanto, ser originalmente empregado como material retrobturador. Pela similaridade na composição dos materiais, o cimento Portland pode se constituir numa possibilidade de substituição dos cimentos à base de MTA.

As propriedades do MTA variam conforme o tamanho das partículas, a presença de água durante a presa do material, a quantidade de água absorvida (TORABINEJAD et al., 1993; ADAMO et al., 1999), a incorporação de bolhas de ar durante a mistura, a pressão utilizada durante a condensação, o tipo de MTA, o tipo de meio onde será utilizado, o pH deste meio, o tipo de veículo utilizado, espessura do material e a temperatura (PARIROKH, M.: TORABINEJAD, M.,2010). O grau de solubilidade e a porosidade do MTA é relativo a proporção pó/líquido empregada (FRIDLAN; ROSADO, 2003).

O MTA deve ser manipulado com água destilada. O ProRoot MTA numa proporção de 1,0 g de pó para 0,30 g de água destilada (3:1). Para o MTA Branco a proporção é de 1:1 (1 gota de água: 1 dose da pá medidora).

O tamanho da partícula e a sua forma têm fortes influências, podendo afetar as propriedade físicas dos cimentos Portland. Nas partículas menores há um aumento da superfície disponível para hidratação o que garante melhor resistência. (ASGARY et al., 2009)

O tamanho das partículas deverá corresponder ao dos túbulos dentinários, que é tido como sendo de 2 a 5 μm , uma vez que a forma das partículas irá influenciar na profundidade de penetração das mesmas. Cerca de 65% das partículas do MTA estão situadas entre os 6 a 10 μm . (KOMABAYASHI, T.; SPÅNGBERG, L.S.W., 2008).

Quanto ao tamanho das partículas do CP, este está dependente da pedra usada e do seu método de fabricação, havendo uma grande variabilidade (HWANG, Y.C. et al, 2011). As partículas do MTA e do CP possuem um tamanho entre menos de 1 μm até mais de 30 μm , embora 99% esteja limitada ao intervalo entre 0,5 e 10 μm (KOMABAYASHIT, 2008). Outros

estudos afirmam que cerca de 70% das partículas do CP se encontram na faixa dos 6 a 10 μm (DARVELL, B.W.,2011).

Avaliou-se a influência de diferentes valores de pressão sobre a microdureza do MTA, onde concluiu-se que uma maior pressão conduz a diminuição significativa nos valores da microdureza do material. Em situações de pressão controlada, como a colocação do material para formação de barreira apical, em zonas de perfuração ou para proteções pulpares diretas, o material é relativamente forte. Sendo assim, os autores sugeriram o uso de pressão controlada na preparação do MTA em estudos futuros (NEKOOOFAR, M.H. et al, 2007).

DANESH et al, (2006) avaliaram a microdureza do MTA e do cimento de Portland tipo I e II concluindo que o MTA apresentava valores de microdureza cerca de 2,5 vezes superior aos do CP. Os valores baixos associados ao CP podem ser o resultado da maior quantidade de potássio neste, comparativamente ao MTA, já que este ion promove um decréscimo nas propriedades mecânicas do material. O MTA Angelus possui um valor de microdureza de 39.9HV(PERFIL TÉCNICO CIENTÍFICO ANGELUS, 2011).

LEE et al., (2011) observaram um contínuo aumento da resistência à compressão do MTA após 1, 3 e 7 dias. Isto ocorre porque o MTA apresenta compostos que demoram a hidratar-se completamente, atingindo maior resistência à compressão e resistência à união do cisalhamento por extrusão (pushout) alguns dias após a manipulação (SLUYK; MOON; HARTWELL, 1998; GANCEDO-CARAVIA; GARCIA-BARBERO, 2006). O valor médio de resistência à compressão do MTA é de 28,4 MPa após 7 dias de armazenamento (KOGAN et al., 2006). Quando a estabilidade dimensional do MTA foi analisada após imersão em água, foi observado leve expansão do cimento (STORM et al., 2008; GANDOLFI et al., 2009). Depois de 24 h o valor médio de expansão linear do MTA foi de aproximadamente 1,02% (STORM et al., 2008). Recém preparado, apresenta pH de 10,2, elevando-se para 12,5 após 3 h, e então permanece constante (TORABINEJAD et al., 1995; LEE et al., 2011). Valores mais baixos de pH (9,5) já foram registrados nas primeiras horas, mantendo-se com pouca variação até 7 dias (DUARTE et al., 2005). O pH do MTA pode se manter alcalino por longos períodos (FRIDLAND; ROSADO, 2005).

REGALADO et al. (2002) analisaram as variações do pH dos cimentos Portland cinza e branco, ProRoot MTA® e MTA-Ângelus. Os cimentos foram manipulados na proporção de 0,18 mg de pó para 60 μL de água destilada e deionizada. Após a mistura, os cimentos foram colocados em cilindros de polietileno de 5 mm de comprimento e 1,5 mm de diâmetro, com

abertura em apenas uma das extremidades. Cinco corpos-de-prova de cada cimento foram imersos em recipientes com 5 ml de água destilada. Um pHmetro digital foi utilizado para as leituras nos períodos de 0, 15, 30 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas. Os resultados obtidos mostraram que todos os cimentos apresentaram pH altamente alcalino logo após a inserção em meio aquoso (entre 9,1 e 11,3), mantendo-se alto por todo o período de observação. O cimento Portland branco apresentou pH significativamente menor em relação aos demais cimentos, com valores de pH de 9.1, 10 e 10.5 nos períodos de 0, 15 e 30 minutos, respectivamente. Nos tempos de 1 e 2 horas, não houve diferença estatisticamente significativa entre os materiais. Nos tempos de 6 horas houve diferenças apenas entre os cimentos Portland branco (10.3) e cinza (11.7). O mesmo comportamento foi observado no período de 24 horas, com diferenças apenas entre os Portland cinza (10.2) e branco (9.2). Não foram encontradas diferença entre o ProRoot MTA® (9.6) e MTA-Ângelus (9.3), nesse mesmo período de análise. Em 48 horas, não houve diferenças significantes entre os materiais: MTA-Ângelus (8.2), ProRoot MTA® (8.1), Portland branco (8.2) e cinza (8.6).

SILVA et al. (2002) compararam a estabilidade dimensional e solubilidade/desintegração dos cimentos Portland e ProRoot MTA®. Para análise da estabilidade dimensional, os corpos de prova com 12 mm de altura e 6 mm de espessura foram imersos em 30 ml de água destilada. Após 30 dias, os corpos de prova foram removidos da água, secos e novamente medidos. A variação percentual entre as medidas finais e iniciais determinaram as alterações dimensionais. Nos testes de solubilidade e desintegração os corpos de prova com dimensões de 1,5 mm de espessura por 20 mm de diâmetro foram inicialmente pesados e mantidos em 50 ml de água destilada, durante 7 dias. Decorrido esse prazo, os corpos de prova foram removidos, secos e pesados novamente. Foi determinada a relação entre a massa final e inicial dos corpos de prova, percentualmente. Os resultados mostraram que o ProRoot MTA® apresentou-se mais estável dimensionalmente que o cimento Portland. Quanto à solubilidade/desintegração não houve diferença estatisticamente significativa entre eles. Os autores observaram que apesar dos materiais apresentarem comportamentos diferentes em relação à estabilidade dimensional, ambos encontravam-se com valores dentro da especificação Nº 57 da ADA (American Dental Association).

Devido a capacidade de formar apatita carbonatada na superfície, quando em contato com fluido tecidual sintético, foi considerado um cimento bioativo (REYES-CARMONA; FELIPPE; FELIPPE, 2009; GANDOLFI et al., 2010). A bioatividade é uma importante

vantagem do MTA e pode ser correlacionada à liberação dos íons cálcio que ocorre durante o processo de hidratação (CAMILLERI, 2008; GANDOLFI et al., 2010). A liberação dos íons inicia-se imediatamente após a sua manipulação e permanece elevada por até 24 h (BORTOLUZZI et al., 2006).

A hidratação do MTA ocorre em duas fases. Na primeira fase acontece a dissolução de seus componentes, resultando em um gel amorfo contendo carbono, silício e hidrogênio (HENDERSON & BAILEY, 1993). Na segunda fase, ocorre a cristalização dos hidratados formando uma massa de cristais cúbicos e agulheados, já com menor quantidade de água (WANG et al., 2010). O hidróxido de cálcio se forma nos estágios finais da hidratação (fase cristalina) (LIN et al., 2003; LEE et al., 2007; WANG et al., 2010), seguido da liberação de íons cálcio e hidroxila (DUARTE et al., 2003; FRIDLAND; ROSADO 2003; SANTOS et al., 2005; BORTOLUZZI et al., 2006; PARIROKH; TORABINEJAD, 2010).

CAMILLERI (2008), demonstrou que o mecanismo de hidratação do MTA é diferente do CP. No MTA o óxido de bismuto está associado ao silicato de cálcio hidratado o qual é lixiviado do cimento MTA e posteriormente decomposto. O MTA produz altas concentrações de íons cálcio provenientes do hidróxido de cálcio que é subproduto da hidratação e também decomposição do silicato de cálcio hidratado, levando assim a uma diminuição da liberação de cálcio com o passar do tempo. No cimento Portland não existe óxido de bismuto e, portanto não ocorre a fase de associação do óxido de bismuto com o silicato de cálcio hidratado. O óxido de bismuto afeta a precipitação do hidróxido de cálcio. Os principais produtos da reação de hidratação do MTA e do CP são os silicatos de cálcio hidratado e os hidróxidos de cálcio. A perda de cálcio dos cimentos MTA e CP ocorre pela progressiva dissolução do hidróxido de cálcio, seguida de progressiva descalcificação do monossulfato, seguido da dissolução de etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) e por último ocorre dissolução do silicato de cálcio hidratado. Os relatos deste estudo afirmam que o óxido de bismuto diminui o crescimento celular e a proliferação celular.

GANDOLFI et al. (2010), compararam o MTA com o CP avaliando a morfologia da superfície dos cimentos em tempo real de presa bem como monitorando a transformação química nas superfícies logo após a manipulação. Observaram que os cimentos possuem propriedades hidráulicas e tomam presa espontaneamente ao entrar em contato com a água, liberam cálcio durante a hidratação e induzem a formação de depósitos de apatita quando imersos em solução contendo fosfatos. A bioatividade do MTA e CP está relacionada com a

formação de uma camada de apatita em sua superfície que gradualmente libera íons cálcio e ao reagir com o meio que contém fosfatos forma hidroxiapatita. A rápida formação de nanopartículas de apatita após 24 horas de imersão em solução fosfatada suporta o comportamento biológico dos cimentos quando em contato com o tecido ósseo. O requisito fundamental para a bioatividade de um biomaterial é a formação biologicamente ativa de uma camada de apatita semelhante ao osso em sua superfície em um ambiente biológico. A bioatividade fornece significativa vantagem clínica e está diretamente relacionada com a ótima biocompatibilidade, osteocondutividade e osteoindutividade. Os cimentos hidráulicos com propriedades bioativas devido à formação de apatita e calcita têm importante aplicação clínica em odontologia, aumentando a regeneração óssea e a cicatrização pulpar. Estes dados explicariam o excelente comportamento clínico do MTA do CP. Demonstraram a possibilidade de monitorar em tempo real a transformação dinâmica e moldável da superfície dos cimentos em constante interação ativa com o meio, bem como a única propriedade bioativa do cimento de silicato de cálcio que tem a habilidade para produzir esférulas de fosfato de cálcio que são precursores de depósitos de apatita em sua superfície. Esta propriedade torna este cimento excelente material para uso clínico em contato com o tecido ósseo e sangue.

NAMAZIKHAH et al., (2008) estudaram a microestrutura da superfície do MTA onde verificaram que a microestrutura de todos os espécimes expostos a variados pHs revelou variadas formas de microcanais, depressões causadas por bolhas de ar, poros, formações assimétricas cristalinas em forma de lâminas, isto tudo em uma matriz parcialmente coberta por estrutura em forma de gel. Isto demonstra a natureza porosa do material que assegura sua osteocondutividade proporcionando o crescimento e adesão celular em sua estrutura porosa.

TAY et al., (2007) levando em consideração que o CP é o ingrediente ativo do MTA, estudaram as fases de fosfato de cálcio produzidas pela interação do CP, componente do MTA com solução tampão de fosfato. Observaram que durante o processo de reação do CP forma-se β -tricálcico fosfato. Essa formação depende dos fluidos existentes em contato com o CP. Inicialmente é formada uma fase de fosfato de cálcio amorfa que posteriormente é mineralizada formando a fase de apatita, que basicamente é composta de fosfato de cálcio. A fase de fosfato de cálcio amorfa é a chave intermediária que precede a formação biológica da apatita em calcificação esquelética. Assim a manifestação de bioatividade do MTA pode ser atribuída à capacidade de indução de mineralização do CP, constituinte do MTA. Os autores acreditam que o fosfato de cálcio amorfo em adição com o hidróxido de cálcio fornece íons cálcio, fosfato e

hidroxila para a precipitação de fosfato de cálcio. As estruturas cristalinas formadas durante a reação de presa do MTA e CP são pH dependentes, que levam a uma reação autocatalítica transformando a fase de fosfato de cálcio amorfo em fase de apatita. As soluções salinas tamponadas são geralmente compostas por cloreto de sódio, cloreto de potássio, fosfato de sódio, fosfato de potássio em pH 7,3. A taxa de formação de cálcio e fósforo é processada por reação de substituição do sódio e cloreto por cálcio e fósforo. Quando estudada in vivo a bioatividade do MTA é determinada pela habilidade de produzir hidroxiapatita na presença de soluções contendo fosfatos. Quando estudada in vitro a bioatividade do MTA é determinada pela habilidade de formar apatita carbonatada na presença de soluções contendo fosfatos.

Cimentos a base de MTA são materiais bioativos e biocompatíveis que tomam presa em contato com a água, sangue ou outros fluidos, formando hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio eleva o pH do meio promovendo a ativação da fosfatase alcalina e, conseqüentemente, iniciando o processo de mineralização. E mais, em contato com fluidos teciduais esse hidróxido de cálcio se dissocia em íons cálcio hidroxila (GANDOLFI et al., 2009). Os íons cálcio, quando em contato com o tecido conjuntivo, determinam uma área de necrose formando o dióxido de carbono. Este, junto com o hidróxido de cálcio, forma cristais de calcita (carbonato de cálcio) que servem de núcleo de calcificação. A alcalinidade do meio estimula o tecido conjuntivo a secretar uma glicoproteína, chamada fibronectina, que, juntamente com os cristais de calcita, estimulam a formação de colágeno tipo I, o qual, com o cálcio, induzem a mineralização (YALTIRIK, M. et al., 2004).

BUENO et al. (2009), citam que tanto o MTA quanto o cimento Portland, produziram boas respostas celulares em estudos de implantes subcutâneos e intraósseo em animais. Estudos comparando a citotoxicidade na utilização dos cimentos nas polpas dentárias de animais e suas atividades antimicrobianas também proporcionaram semelhantes resultados para ambos, MTA e cimento Portland.

HWANG et al. (2011), demonstraram que nenhuma citotoxicidade foi encontrada na utilização do cimento Portland em culturas de células. O mesmo foi confirmado por outros autores (COUTINHO - FILHO, et al., 2008 apud MINOTTI, 2011).

HOLLAND et al.(2001-20002), avaliaram o mecanismo de ação dos materiais por meio de reações do tecido subcutâneo de ratos ao implante de tubos de dentina obturados com MTA, CP e hidróxido de cálcio. Os animais foram mortos após 7 e 30 dias sendo avaliados histologicamente por luz polarizada e coloração de Von Kossa para tecidos mineralizados. Os

resultados foram similares para os três materiais estudados; foi observado tecido irregular em forma de ponte, sendo possível determinar que o mecanismo de ação dos materiais estudados foi similar para os três materiais. Este mecanismo implica em uma reação sendo que o óxido de cálcio do pó do MTA, ao reagir com água, converte-se em hidróxido de cálcio. Uma vez em contato com os fluidos tissulares, dissocia-se em íons Ca^{++} e $(\text{OH})^-$. Os íons cálcio reagem com o gás carbônico dos tecidos e originam os grãos de calcita. Junto dessas granulações, ocorre acúmulo de fibrina, que permite a adesão e diferenciação celular e em consequência ocorre formação de uma ponte de tecido duro. O comportamento do hidróxido de cálcio pró-análise em contato com o tecido pulpar produz cauterização superficial, determinando a ocorrência de zona de necrose pela penetração de íons hidroxila. Essa área cauterizada eliminaria eventual contaminação superficial (pelo pH 12,5) bem como a porção pulpar superficial mais alterada. A deposição das granulações de calcita e consequente formação da ponte de tecido duro ocorreriam a partir do limite entre a zona de necrose e o tecido pulpar vital.

SARKAR et al. (2005), estudaram o mecanismo de ação do MTA, onde esclareceram uma lacuna existente quanto à formação da fase de fosfato de cálcio presente no MTA e consequentemente no cimento Portland, pois a reação básica de formação de hidroxiapatita apresentava o componente fosfato $(\text{PO}_4)^3$ e como se pode observar tanto MTA como CP não apresentavam íon fosfato em sua composição química. Por meio deste estudo foi possível observar que o íon fosfato é proveniente dos fluidos tissulares que apresentam em sua composição o fosfato de potássio e fosfato de sódio, entre outros componentes. Observaram que o material apresenta uma camada apatítica na sua superfície, em proximidade com tecidos calcificados, forma uma união química com os mesmos. Devido à exposição do MTA aos fluidos biológicos sintéticos, forma-se uma camada de hidroxiapatita. A firme união com o osso reflete esta união química. Os autores concluíram que o MTA não é um material inerte quando colocado em um meio que simula as condições bucais e sim é um material bioativo, que em contato com os fluidos tissulares, dissolve-se liberando os principais componentes catiônicos e induzindo a precipitação de hidroxiapatita em sua superfície. O sucesso clínico do MTA está relacionado com as reações físico-químicas processadas pelo material em contato com os fluidos tissulares.

KHLUSOV et al.(2005) estudaram o potencial de diferenciação de células mesenquimais em células ósseas e constataram que a indução do potencial osteogênico, ou seja, osteoindução está diretamente relacionado com a taxa entre cálcio e fosfato do meio tissular; o

sucesso da osteogênese depende da superfície rugosa e porosa do biomaterial que está em contato com os fluídos tissulares, onde ocorre adesão celular, migração e diferenciação osteogênica de células precursoras levando a metaplasia da medula óssea e tecido conjuntivo em osso maduro.

TORABINEJAD et al.(1998) ao examinarem a reação tissular quando o MTA, amálgama, material restaurador intermediário (IRM) e super EBA, foram implantados em tíbia e mandíbula de porcos, concluíram que tanto no amálgama, como no IRM e super EBA, ocorre fibrose e intenso infiltrado inflamatório. Ao avaliar o MTA observaram que este foi o único material que apresentou contato direto com o osso do animal sendo comprovada sua biocompatibilidade e osteointegração.

CINTRA et al.(2006), estudaram o MTA na fase pastosa implantando em alvéolos de dentes recém extraídos em ratos. Após 30 dias, constataram a presença de tecido mineralizado em contato direto com o material, confirmando o fenômeno da osteointegração. O tecido conjuntivo estava bem organizado, porém o tecido ósseo não apresentava completa cicatrização por se tratar de um tempo pós operatório muito curto. Os autores sugerem um período mais longo de observação, para melhor avaliação da mineralização óssea completa.

ABDULLAH et al. (2002) realizaram um estudo comparativo de biocompatibilidade in vitro entre dois tipos de cimento Portland de presa rápida, cimento ionômero de vidro, MTA e cimento Portland não modificado, onde observaram as características da superfície dos cimentos Portland de presa rápida, citomorfologia em cultura de células de osteosarcoma na presença dos materiais testados, avaliação do efeito destes materiais na expressão de marcadores de remodelação óssea. A microscopia eletrônica de varredura mostrou a aderência de células saudáveis de osteosarcoma na superfície das variantes de cimento Portland de presa rápida, cimento Portland não modificado e MTA. Em contraste, observaram-se células arredondadas e mortas no cimento ionômero de vidro. Usando ELISA os níveis de interleucinas IL-1 β , IL-6, IL-18 e osteocalcina foram significativamente altos nas variantes de cimento Portland de presa rápida comparado com os controles, porém não estatisticamente significativos comparados com o MTA. Materiais em contato direto com o osso devem atuar como materiais osteocondutores capazes de promover remodelação óssea normal. O estudo sustenta evidências de que as duas variantes do cimento Portland de presa rápida não apresentam toxicidade e tem potencial para promover cicatrização óssea. Acrescentam que o MTA é derivado do cimento Portland com propriedades químicas similares e apresenta formidáveis propriedades, tais como:

biocompatibilidade, boa capacidade de selamento e a capacidade para promover regeneração do tecido original quando colocado em contato direto com a polpa dental e tecidos periradiculares.

Diferentes modificações do CP são observadas pela adição de aditivos e resinas para melhorar sua manipulação e tempo de presa (CAMILLERI, 2008). O CP tipo I apresenta composição semelhante ao MTA (TOLENTINO et al. 2002) e ambos apresentam baixa resistência à compressão (GARBOCZI; BULLARD, 2004). No entanto, outros tipos de CP como o tipo II, V e CP branco apresentam excelentes propriedades física e mecânica, incluindo a alta resistência à compressão, devido à inclusão de aditivos na composição (GARBOCZI; BULLARD, 2004).

A literatura nos mostra diversos estudos avaliando as propriedades físico-químicas e biológicas de materiais a base de MTA, principalmente cimentos endodônticos experimentais e comerciais (MTA Fillapex, Angelus, Londrina, Brasil) (VITTI R.P., 2013). Entretanto, o emprego de MTA na composição desses cimentos, principalmente quando utilizados nos procedimentos de retro-obturação, trazem algumas limitações clínicas por apresentarem difícil manipulação e longo tempo de presa. Mas, a composição dos cimentos a base de MTA pode ser modificada com o intuito de melhorar suas propriedades biológicas e físico-químicas. Alguns estudos mostram que a adição de outras fontes de cálcio na composição de cimentos a base de MTA pode reduzir o tempo de presa e induzir a formação de apatita (GANDOLFI, M.G., 2009).

3 MATERIAL E MÉTODOS

As composições químicas dos materiais utilizados, fornecidas pelo fabricante, assim como a sua identificação, estão listadas na Tabela abaixo.

Tabela 3 - Descrição das matérias-primas utilizadas com a respectiva composição e identificação do fabricante.

MATÉRIA PRIMA	COMPOSIÇÃO	FABRICANTE
Cimento Portland CPV-ARI	Clínquer (100-95%) e Material Carbonático	Elizabeth Cimentos - PB - Brasil.
Fosfato de Cálcio Tribásico	Fosfato de Cálcio Tribásico - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Didática Artigos para Laboratório Ltda - SP - Brasil.
Saliva Artificial	Água destilada 55,9297% Cloreto de cálcio 0, 1662% Cloreto de magnésio PA 0, 0558% Cloreto de potássio 0, 625% Cloreto de sódio 0, 865% Benzoato de sódio 1% Fluoreto de sódio 0, 0043% Fosfato ácido de potássio 1,1295% Sorbitol 42,74%.	Farmácia de Manipulação e Homeopatia Dilecta- PB -Brasil
Água Destilada		Labeme UFPB

Fonte: O autor (2019)

3.1 MANIPULAÇÃO DOS CIMENTOS

Inicialmente, para o preparo dos cimentos, foi estabelecido as proporções de Fosfato Tricálcico utilizado em cada mistura. De forma que foram obtidas 5 tipos de cimentos, conforme descrito abaixo:

- 1- 200 Gr de CP-V ARI.
- 2- 200 Gr de CP-V ARI + 0.5% de Fosfato Tricálcico
- 3- 200 Gr de CP-V ARI + 1% de Fosfato Tricálcico.
- 4- 200 Gr de CP-V ARI + 4% de Fosfato Tricálcico.
- 5- 200 Gr de CP-V ARI + 8% de Fosfato Tricálcico.

Foram pesados em uma balança de precisão de quatro dígitos (MARTE AD 2000), seis porções de 200 g de CP-V ARI. Em seguida, ao pó do cimento CPV-ARI foi adicionado o pó de Fosfato Tricálcico nas proporções estabelecidas inicialmente.

Após a pesagem, o material foi colocado em jarro de porcelana e misturado no moinho de bola (SERVITECH) por 20 minutos.



Figura 1 - Moinho de bola SERVITECH.

Fonte: O autor (2019)



Figura 2 - Jarro em porcelana utilizado no moinho de bolas.

Fonte: O autor (2019)

Cinco tipos de cimentos foram desenvolvidos e, em todos eles a homogeneização do pó foi realizada com água destilada (PH 7,70). A cada 15g de pó foi estabelecida uma quantidade de água destilada para mistura do cimento de forma que a proporção água/cimento foi mantida em 0,27g. Cada cimento foi manipulado em placa de vidro com uma espátula metálica simulando a situação de uso clínico. Observou-se que com uma quantidade maior de água destilada o cimento ficava mais homogêneo, no processo inverso a consistência do cimento ficou mais arenosa.



Figura 3 - Placa de vidro, com o pó e água destilada para a mistura do cimento, usando espátula metálica.

Fonte: O autor (2019)

Os cimentos foram divididos em cinco grupos:

GRUPO 1 – CIMENTO 100% CP-V + ÁGUA DESTILADA.

Para a preparação do cimento foram utilizados 15g de pó + 4,05g de água destilada, colocados sobre uma placa de vidro onde se fez a mistura com uma espátula metálica até a completa homogeneização do pó ao líquido.

GRUPO 2 – CIMENTO CP-V+ 0,5% FOSFATO DE CÁLCIO TRIBÁSICO PA + ÁGUA DESTILADA.

Para a preparação do cimento foram utilizados 15g de pó + 4,03g de água destilada, colocados sobre uma placa de vidro onde se fez a mistura com uma espátula metálica até a completa homogeneização do pó ao líquido.

GRUPO 3 – CIMENTO CP-V + 1% FOSFATO DE CÁLCIO TRIBÁSICO PA + ÁGUA DESTILADA.

Para a preparação do cimento foram utilizados 15g de pó + 4,01g de água destilada, colocados sobre uma placa de vidro onde se fez a mistura com uma espátula metálica até a completa homogeneização do pó ao líquido.

GRUPO 4 – CIMENTO CP-V+ 4% FOSFATO DE CÁLCIO TRIBÁSICO PA + ÁGUA DESTILADA.

Para a preparação do cimento foram utilizados 15g de pó + 3,89g de água destilada, colocados sobre uma placa de vidro onde se fez a mistura com uma espátula metálica até a completa homogeneização do pó ao líquido.

GRUPO 5 – CIMENTO CP-V+ 8% FOSFATO DE CÁLCIO TRIBÁSICO PA +ÁGUA DESTILADA

Para a preparação do cimento foram utilizados 15g de pó + 3,75 de água destilada, colocados sobre uma placa de vidro onde se fez a mistura com uma espátula metálica até a completa homogeneização do pó ao líquido.

3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CIMENTOS

3.2.1 Avaliação da perda de massa e solubilidade

A solubilidade de um material sólido é definida como sendo a porção do material que pode ser dissolvida numa determinada quantidade de solvente (PARIROKH e TORABINEJAD, 2010).

Para avaliação da solubilidade, seis moldes de PVC com 4 cm de altura e 2 cm de espessura foram previamente numerados e lubrificados com vaselina sólida (FARMAX), em seguida pesados em uma balança de precisão de quatro dígitos (MARTE AD 2000).

O cimento, logo após sua espatulação, foi inserido no interior dos moldes, onde foram novamente pesados e colocados em um recipiente com tampa contendo 450 ml de saliva artificial (DILECTA). A parte superior do molde ficou em contato direto com a saliva. Todo esse conjunto foi deixado em temperatura ambiente por um período de 7 a 28 dias.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais – TECNOM – IDEP- UFPB, o qual é dotado de aparelhos de ar condicionado, que possibilitaram o controle da temperatura, em torno de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$.



Figura 4 - Corpo de prova + vaselina sólida.

Fonte: O autor (2019)



Figura 5 - 1ª pesagem – corpo de prova + vaselina.

Fonte: O autor (2019)



Figura 6 - 2ª pesagem – corpo de prova + cimento.

Fonte: O autor (2019)

Decorridos o tempo experimental de 7 dias, foram removidas do recipiente três amostras, retirado o excesso da saliva artificial com a ajuda de papel toalha, e logo em seguida foi realizada a terceira pesagem. O mesmo procedimento foi realizado para o tempo experimental de 28 dias.



Figura 7 - 3ª pesagem – corpo de prova + cimento após 7 e 28 dias.

Fonte: O autor (2019)

3.2.2 Avaliações da variação do pH

As medições de pH são úteis, principalmente durante o período de dissolução do cimento, onde as alterações de pH podem influenciar diretamente na biocompatibilidade do material. Se o pH for muito ácido ou muito básico, o material pode se tornar citotóxico.

Inicialmente o pHmetro digital (MS TECNOPON Instrumentação – Medidor de pH mPA 210) foi calibrado com soluções de pH 4,00 e 7,00. O pH da saliva artificial foi medido, antes da submersão dos corpos de prova no recipiente.

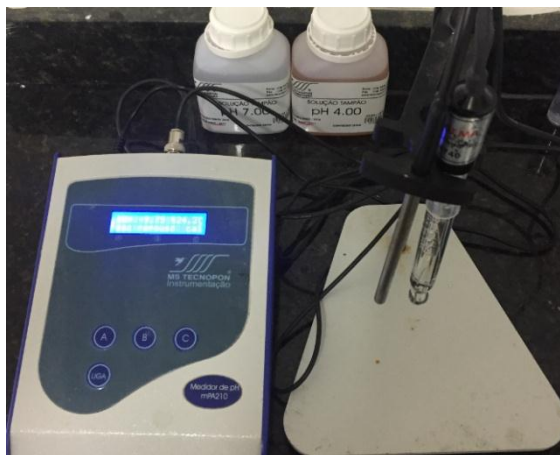


Figura 8 - PHmetro MS Tecnopon.

Fonte: O autor (2019)

Dois corpos-de-prova foram imersos em 450 mL de saliva artificial (DILECTA) com pH de 5.30, contida em recipiente plástico de boca larga e tampa. Esse conjunto foi mantido em temperatura ambiente.



Figura 9 - Corpos de provas imersos em recipientes fechados contendo saliva artificial.

Fonte: O autor (2019)

As aferições do pH foram feitas imediatamente e nos intervalos de 0,1, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216, 240, 264, 288, 312, 336, 360, 384, 408, 432, 456, 480, 504, 528, 552, 576, 600, 624, 648, 672, 888, 1152 horas. Para cada período determinado, obteve-se

a leitura do pH do meio no qual foi imerso o corpo de prova, esperando o tempo necessário para que a leitura estabilizasse (em torno de 5min). Durante todo o experimento, a leitura do pH, para cada amostra, foi realizada sempre no mesmo recipiente plástico, ou seja, sem que houvesse a substituição da saliva artificial. A aferição do pH foi efetuada com a sala em temperatura de $23 \pm 2^\circ \text{C}$. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais – TECNOM – IDEP- UFPB.

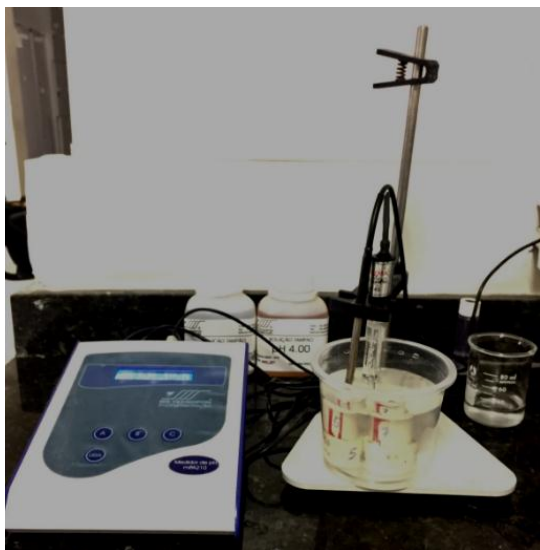


Figura 10 - Leitura do PH sendo realizada.

Fonte: O autor (2019)

3.2.3 Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG)

Os ensaios de termogravimetria (TG) determinam a perda de massa das amostras em função da temperatura. Por meio da termogravimetria diferencial ou primeira derivada da TG em função da temperatura (DTG), são identificados os limites das parcelas de perda de massa.

As amostras para a análise de TG, foram obtidas retirando os corpos de provas dos seus respectivos moldes e fazendo cortes no topo e meio dos corpos de prova, com tempos experimentais de 7 e 28 dias, utilizando óleo mineral na máquina de corte de precisão de mesa (MINITOM STRUERS). Esses cortes tinham uma espessura de aproximadamente 3mm. Em seguida as amostras foram embaladas em papel plástico PVC e levadas à estufa em uma temperatura de 50°C por 3 dias. Decorrido esse período foi utilizado o almochafariz na trituração e obtenção do pó de cada amostra.

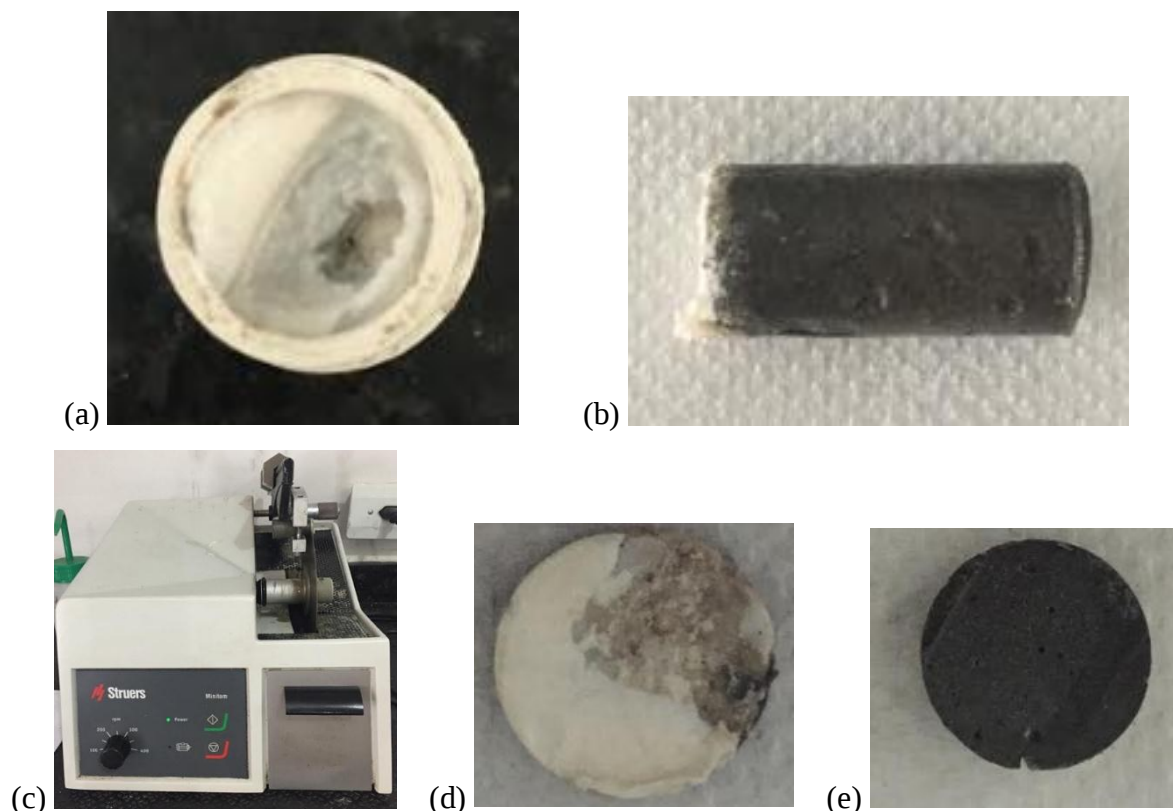


Figura 11 - (a) Corpo de prova no molde de PVC. (b) Corpo de prova retirado do molde. (c) Máquina de corte de precisão. (d) Topo do corpo de prova. (e) Meio do corpo de prova.

Fonte: O autor (2019)

O equipamento utilizado para as análises conjugadas de TG e DTG foi um analisador térmico simultâneo SDT 650, da marca TA instruments, o qual possui forno cilíndrico horizontal, com conversor digital acoplado a um microcomputador. Foram utilizados cadinhos de alumina sem tampa e as amostras com massa variando entre 5 a 8 mg de pó. Como condicionante do ensaio foi utilizado gás argônio 5.0 para proteção da balança e purga dos gases volatilizados. A taxa de aquecimento foi de 20°C/minuto entre 20°C e 1000°C.

Os ensaios foram realizados no Centro de Energia Alternativas e Renováveis, no laboratório de síntese e caracterização de filmes finos da UFPB.

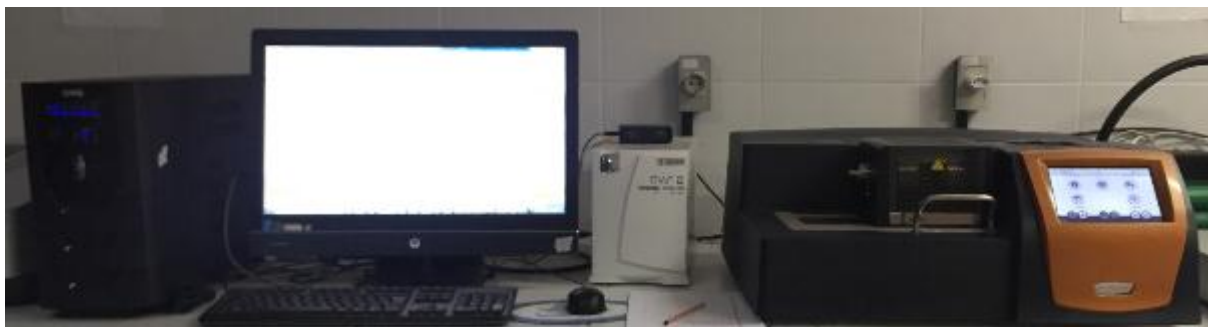


Figura 12 - Analisador térmico simultâneo SDT 650 TA Instruments.

Fonte: O autor (2019)

3.2.4 Fluorescência de raios-x (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra.

As amostras para a análise FRX, foram obtidas fazendo cortes no topo e meio dos corpos de prova, com tempos experimentais de 7 e 28 dias, utilizando óleo mineral na máquina de corte de precisão de mesa (MINITOM STRUERS). Esses cortes tinham uma espessura de aproximadamente 3mm. Em seguida as amostras foram embaladas em papel plástico PVC e levadas à estufa em uma temperatura de 50°C por 3 dias. Decorrido esse período foi utilizado o almochafariz na trituração e obtenção do pó de cada amostra.

Para a realização dos ensaios 2g de pó de cada amostra, foi prensada sob a forma de pérola e levada para a análise no espectrômetro de fluorescência de raios X, Axios Max. O ensaio foi realizado na Fábrica de Cimento Elizabeth-João Pessoa-PB.



Figura 13 - Espectômetro de raios-x Axios Max.

Fonte: O autor (2019)

3.2.5 Difração de raios-x (DRX)

O resultado deste tipo de análise é apresentado sob a forma de um gráfico, o difratograma, cujas variáveis são o ângulo 2θ versus a intensidade dos picos difratados (eixo vertical). Os picos do difratograma são produzidos quando, para um dado valor de θ , um dado plano atômico possui distância interplanar (d) que satisfaz a lei de Bragg. As alturas dos picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração (IGC-UFGM, 2017). Baseando-se no fato de que o padrão de DRX é único para cada substância cristalina e se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química daquela amostra pode ser determinada. E, além da identificação dos compostos químicos, com metodologias específicas, também é possível obter a concentração desses compostos (CONNOLLY, 2010; CHIPERA et al, 2016; MAZZOCCHI et al, 1996; LEITE, 2012 e DE BRITO, 2011).

As amostras para a análise de DRX foram obtidas fazendo cortes no topo e meio dos corpos de prova, com tempo experimental de 7 e 28 dias, utilizando óleo mineral na máquina de corte de precisão de mesa (MINITOM STRUERS). Esses cortes tinham uma espessura de

aproximadamente 3mm. Em seguida as amostras foram embaladas em papel plástico PVC e levadas à estufa em uma temperatura de 50°C por 3 dias. Decorrido esse período foi utilizado o almofariz na trituração e obtenção do pó de cada amostra. O pó foi colocado no porta amostra de forma aleatória, compactado com uma placa de vidro e levado para análise.

Os cimentos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) num difratômetro Bruker D2 Phaser. As condições de ensaio utilizadas foram, radiação $K\alpha$ do Cu, com comprimento de onda de 1,5418 Å, filtro monocromador, e ainda o processo foi feito usando corrente de 30mA, tensão de 40kV, e ângulo variando entre 5° até 70°, no modo contínuo com step de 0,02° e velocidade do goniômetro de 0.5°/min.

Os difratogramas contendo os picos de difração foram analisados no software X'Pert HighScore Plus. A identificação das fases (estruturas cristalinas) presentes foi feita através de uma comparação do perfil analisado, desconhecido, com o conjunto de difração padrão mantido nos softwares.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais – TECNOM – IDEP- UFPB.

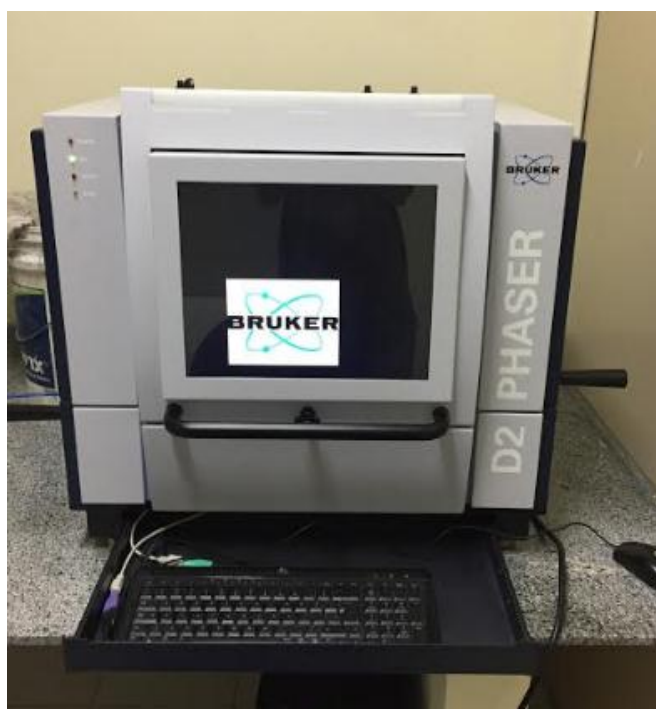


Figura 14 - Difratometro Bruker D2 Phaser.

Fonte: O autor (2019)

3.2.6 Microdureza

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga. O valor de dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado. Essa relação, expressa em linguagem matemática é a seguinte: $HV = F/A$. A máquina que faz o ensaio Vickers não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas das diagonais (d1 e d2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.

As amostras para a análise de microdureza foram obtidas fazendo cortes no topo e meio dos corpos de prova, com tempos experimentais de 7 e 28 dias, utilizando óleo mineral na máquina de corte de precisão de mesa (MINITOM STRUERS). Em seguida as amostras foram embaladas em papel plástico PVC e levadas à estufa em uma temperatura de 50°C por 3 dias. Após esse período, realizou-se o embutimento das amostras em resina. Depois de um prazo de dois dias as amostras foram novamente cortadas. O topo da amostra foi cortado da forma que pudéssemos visualizar tanto a face que ficou exposta a saliva, quanto a face logo abaixo que não estava em intimo contato com a saliva. As amostras foram então lixadas, utilizando lixas nas granulações de 400, 600, 800, 1000 e 1200 associadas a óleo mineral. Ao término foi utilizado ultrassom contendo álcool isopropílico para a remoção do óleo mineral e possíveis partículas aderidas ao material provenientes da ação das lixas. Logo em seguida as amostras foram polidas, utilizando pasta e pano para polimento e, novamente feito a limpeza no ultrassom.



Figura 15 - (a) Topo da amostra. (b) Topo da amostra cortado de forma que possa-se visualizar a parte que ficou em contato com a saliva e a parte sem contato com saliva.

Fonte: O autor (2019)

Esta análise foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB, utilizando um microdurômetro (HVM-2000 Shimadzu Corporation, Japan) com um penetrador

diamantado piramidal do tipo Vickers com carga de 50g, aplicada por 15 segundos. Em cada corpo de prova foram realizadas 15 impressões. Os valores respectivos a cada endentação foram registrados em planilha do programa Excel, resultando em uma média final de microdureza Vickers para cada amostra.



Figura 16 - Microdurômetro HMV-2000 Shimadzu Corporation.

Fonte: O autor (2019)

3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais tais como: mineral, vegetal, animal e produtos agroalimentares, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia, sua organização e sua composição química. (SANTOS, L. J. C. et al, 2003).

As amostras para a análise de MEV foram obtidas fazendo cortes no topo dos corpos de prova, com tempos experimentais de 7 e 28 dias, utilizando óleo mineral na máquina de corte de precisão de mesa (MINITOM STRUERS). Em seguida as amostras foram embaladas em papel plástico PVC e levadas à estufa em uma temperatura de 50°C por 3 dias. Após esse período, realizou-se o embutimento das amostras em resina. Depois de um prazo de dois dias as amostras foram novamente cortadas. O topo da amostra foi cortado, da forma que pudéssemos visualizar a face que ficou exposta a saliva.

As amostras foram então lixadas, utilizando lixas nas granulações de 400, 600, 800, 1000 e 1200 associadas a óleo mineral. Ao término foi utilizado ultrassom por 3 minutos contendo álcool isopropílico para a remoção do óleo mineral e possíveis partículas aderidas ao material provenientes da ação das lixas. Logo em seguida as amostras foram polidas, utilizando pasta e pano para polimento e, novamente feito a limpeza no ultrassom. As amostras foram colocadas no dessecador por um período de 24hs e, logo em seguida, as amostras foram metalizadas para a observação da morfologia dos cimentos.



Figura 17 - Amostras metalizadas.

Fonte: O autor (2019)

Nas micrografias de todos cimentos estudados foram utilizados fatores de ampliação de 10000X. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Zeiss do Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB.



Figura 18 - Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss.

Fonte: O autor (2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DA PERDA DE MASSA E SOLUBILIDADE

Na tabela abaixo, apresenta-se as médias e desvios padrão das porcentagens de solubilidade dos cimentos nos tempos experimentais de 7(168h) e 28(672h) dias. Pode-se observar que a maioria dos cimentos apresentaram solubilidade abaixo de 3%.

Tabela 4 - Média e desvio padrão das porcentagens de solubilidade dos cimentos nos tempos experimentais de 7 e 28 dias.

TEMPO					
CIMENTO		7 DIAS - 168h MÉDIA %		28 DIAS - 672h MÉDIA%	
100% CPV		2.73	±0.134536	2.73	±0.308599
CPV+0.5%FOSF.T RIC.		1.81	±0.334515	2.48	±0.695414
CPV+1% FOSF.T RIC.		2.22	±0.164621	2.61	±0.293087
CPV+4% FOSF.T RIC.		2.28	±0.205264	2.75	±0.42
CPV+8% FOSF.T RIC.		2.62	±0.180831	2.68	±0.158745

Fonte: O autor (2019).

Em seguida plotaram-se gráficos com os resultados obtidos e calculando-se o erro padrão. Pode-se observar que no tempo experimental de 7 dias(168h) todos os cimentos apresentaram valores de solubilidade entre 2.2% e 2.73%, excetuando-se o cimento CPV+0.5% Fosfato Tricálcico que apresentou o valor mais baixo de solubilidade igual a 1.81%. Já no tempo experimental de 28 dias (672h) todos os cimentos apresentaram valores de solubilidade entre 2.48% e 2.75%, onde o valor mais alto de solubilidade foi alcançado pelo cimento CPV+4% Fosfato Tricálcico. De forma, que não foi observada nenhuma diferença significativa de solubilidade entre 7dias (168h) e 28 dias(672h) com a adição de Fosfato Tricálcico em meio contendo saliva artificial.

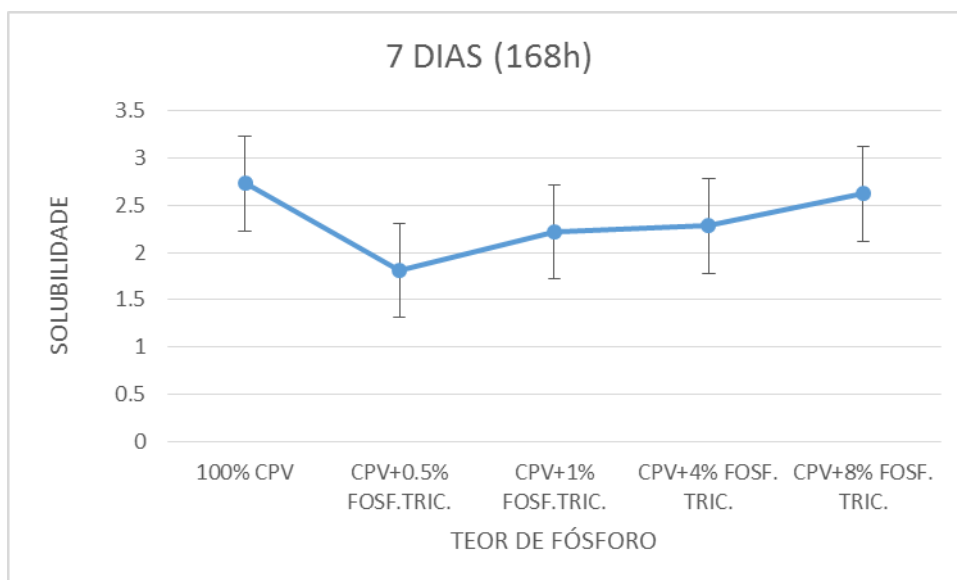


Gráfico 1 - Representação gráfica das médias da solubilidade dos cimentos no tempo experimental de 7 dias(168h).

Fonte: O autor (2019).

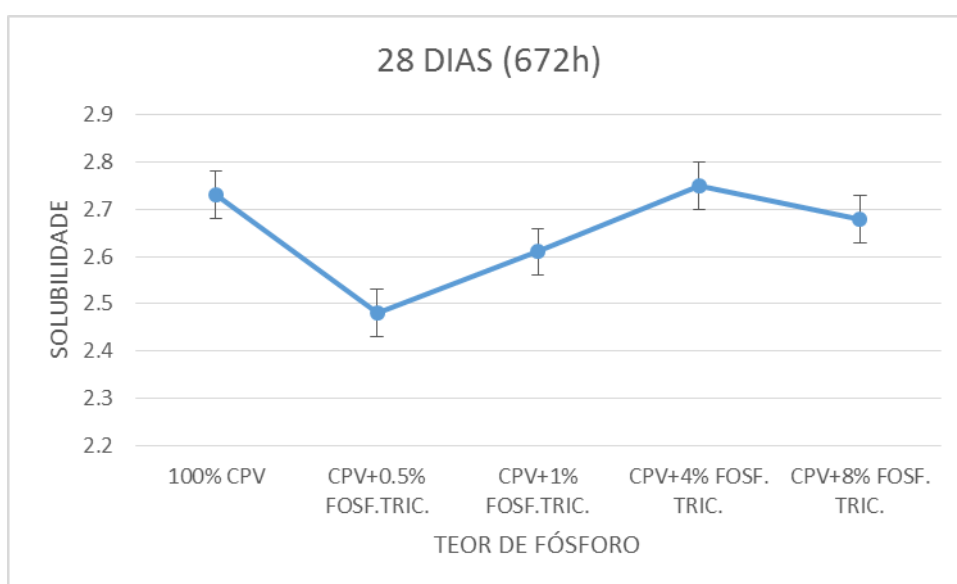


Gráfico 2 - Representação gráfica das médias da solubilidade dos cimentos no tempo experimental de 28 dias(672h).

Fonte: O autor (2019).

4.2 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH

A fosfatase alcalina é uma enzima hidrilitica (fosfo-hidrólise monoéster ortofosfórica) que atua por meio da liberação de fosfato inorgânico dos ésteres de fosfato (OSBORN et al,1988). Acredita-se na sua relação com o processo de mineralização (CAMPBELL,1985).

O pH ótimo para a atuação da fosfatase alcalina varia de acordo com o tipo e concentração do substrato, com a temperatura e com a fonte de enzima, sendo que os limites estão por volta de um pH 8,6 a 10,3 (MOURA,1982).

Esta enzima pode separar-se os ésteres fosfóricos de modo a liberar os íons fosfato que ficam livres, os quais reagem com os íons cálcio (provenientes da circulação sanguínea), para formar um precipitado na matriz orgânica, o fosfato de cálcio, que é a unidade molecular da hidroxiapatita (SELTZER et al,1979).

Os cimentos a base de fosfato de cálcio devem apresentar um pH durante e depois do período de consistência similar ao fisiológico para evitar danos citotóxicos (6.5 a 8.5) (DRIESSENS et al, 1997).

Neste contexto, observa-se que os valores de pH obtidos neste estudo e demonstrados na tabela abaixo, variam desde 6.76 a 9.14. Pode-se considerar que os cimentos que apresentaram valores de pH acima de 8.5 terão suposta indicação para uso como cimentos reparadores da polpa dental, pois podem favorecer a ativação da fosfatase alcalina, o que consequentemente induz a mineralização. Já aqueles cimentos, onde o pH se apresentou menor que 8.5, supõe-se que sua indicação seja para utilização como cimentos ósseos.

A tabela abaixo, apresenta a variação do pH com a evolução do tempo, média e desvio padrão de todos os cimentos.

Tabela 5 - Variação do pH com a evolução do tempo, média e desvio padrão de todos os cimentos.

TEMPO (H)	CIMENTO + ADIÇÕES				
	100%CPV	CPV+0.5 %F.TRIC.	CPV+1%F .TRIC.	CPV+4%F .TRIC.	CPV+8%F .TRIC.
0	5.39	5.4	5.31	5.31	5.27
1	5.38	5.38	5.31	5.43	5.47
2	5.6	5.43	5.56	5.52	5.53
4	5.64	5.42	5.64	5.66	5.75
8	5.7	5.52	5.76	5.88	6.33
24	5.87	6.22	6.08	5.97	6.14
48	6.4	6.24	6.46	6.57	6.39
72	6.34	6.23	6.57	6.53	6.6
96	6.6	6.37	6.71	6.72	6.7
120	6.48	6.54	6.79	6.85	6.79
144	6.67	6.58	6.96	7.02	6.92
168	7.04	6.83	7.04	7.11	6.99
192	7.19	6.85	7.1	7.17	7.13
216	7.2	6.89	7.25	7.39	7.27
240	7	6.89	7.44	7.5	7.4
264	7.11	7.03	7.5	7.61	7.52
288	7.25	7.07	7.61	7.63	7.68
312	7.29	7.07	7.75	7.93	7.89
336	7.37	7.17	7.93	8.07	7.98
360	7.36	6.81	8.13	8.21	8.25
384	7.5	7.02	8.3	8.21	8.32
408	7.38	7.09	8.16	8.34	8.14
432	6.56	7	8.15	8.45	8.24
456	6.75	6.95	8.21	8.49	8.37
480	6.56	6.63	8.32	8.54	8.52
504	6.42	6.6	8.4	8.69	8.43
528	6.39	6.36	8.45	8.77	8.54
552	6.62	6.44	8.51	8.78	8.58
576	6.72	6.63	8.61	8.82	8.6
600	6.88	6.75	8.61	8.87	8.64
624	6.83	6.67	8.64	8.86	8.66
648	6.78	6.68	8.69	8.92	8.72
672	6.82	6.66	8.64	8.92	8.69
888	6.79	6.76	8.6	8.93	9.38
1152	6.76	7.12	8.94	9.26	9.14
MÉDIA	6.75	6.67	7.75	7.93	7.89
DESVPAD	0.580749	0.53242	1.104618	1.19632	1.131958

Fonte: O autor (2019).

Levando-se em consideração os valores de pH obtidos em relação ao tempo, foi plotado o gráfico abaixo, para avaliar a variação do pH.

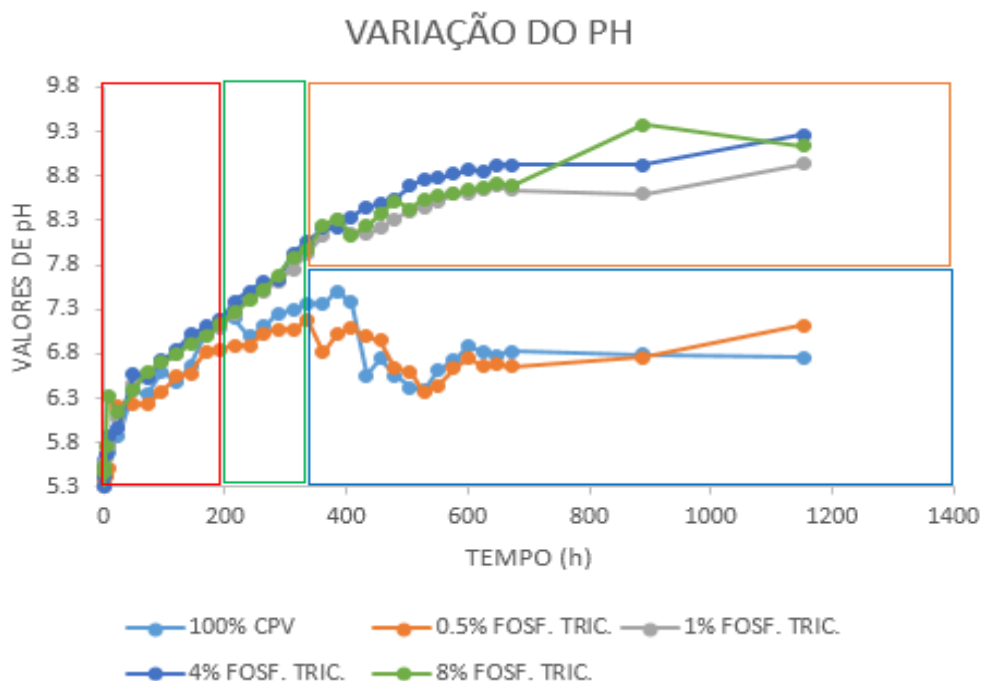


Gráfico 3 - Taxa de variação do pH.

Fonte: O autor (2019).

O pH inicial da saliva artificial utilizada no experimento foi de 5.30, dessa forma, podemos observar que todos os cimentos proporcionaram alcalinidade do meio ao qual foram expostos.

Na análise do gráfico, do ponto de vista da estabilidade química, até 200 horas todos os cimentos se comportaram de forma semelhante. A partir de 350 horas observa-se que os cimentos começam a se comportar de forma variada, podendo separá-las em 2 grupos: um contendo 100%CPV e CPV+0.5%Fosfato Tricálcico onde o pH começou a baixar. Porém o cimento CPV+0.5%Fosfato Tricálcico estabilizou com 1152hs em pH 7.2 e, o 100%CPV obteve pH de 6.76. No outro grupo contendo os demais cimentos, onde a tendência do pH aumentou, pode-se observar que os cimentos CPV+1%Fosfato Tricálcico, CPV+4%Fosfato Tricálcico, e o CPV+8%Fosfato Tricálcico ficaram acima do pH 8.9.

4.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

PANE E HANSES (2005) definiram a perda de massa em três partes: a região de desidratação (140 a 440°C), desidroxilação (440 a 520°C) e descarbonatação (520 a 1100°C). Nas duas primeiras ocorre a perda de praticamente toda água quimicamente combinada (água não evaporável) e na descarbonatação ocorre a perda de CO₂ do calcário presente no cimento.

A hidroxiapatita é um material de fosfato de cálcio hidratado, onde começa a desidroxilar a cerca de 800 ° C para formar oxihidroxiapatite, ou Ca₁₀ (PO₄)₆ (OH)_{2-2x}O_{xx}, onde = vacância. Este processo é gradual e ocorre em várias temperaturas. Além disso, a hidroxiapatita também se decompõe para formar outros fosfatos de cálcio a temperaturas elevadas. Sob condições ambientais de sinterização, a decomposição foi reportada como começando na faixa de 1050-1100 ° C, no entanto, alguns materiais foram observados como resistentes à decomposição até 1200 ° C (CHAI, C. et al., 1994).

Nos termogramas abaixo, é possível analisar os resultados para todos os cimentos, nos tempos experimentais de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), avaliando-se o topo e meio das amostras.

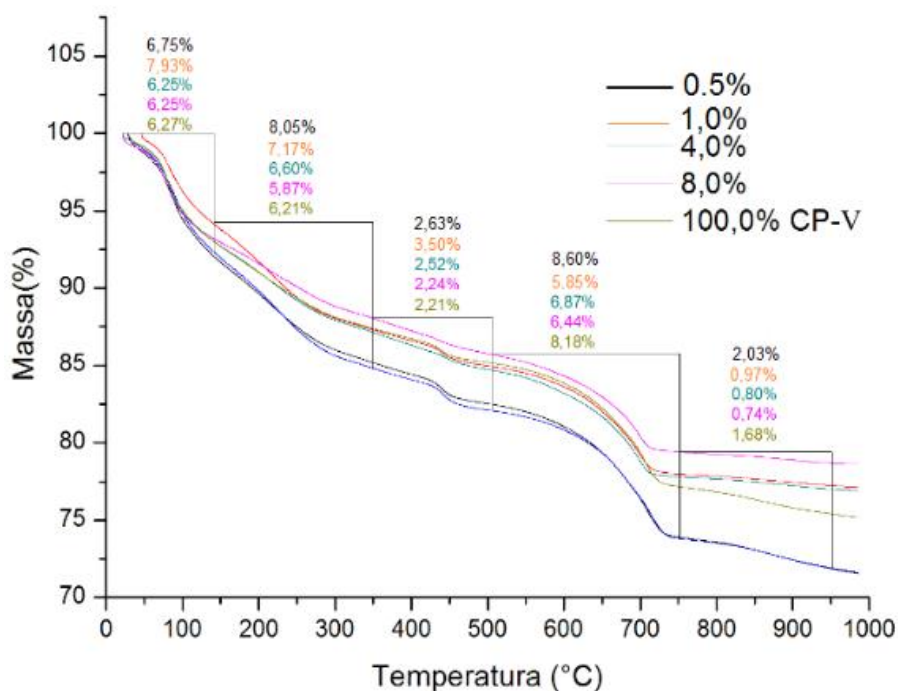


Gráfico 4 - TG no tempo experimental de 7 dias (168h), referente ao topo da amostra.

Fonte: O autor (2019).

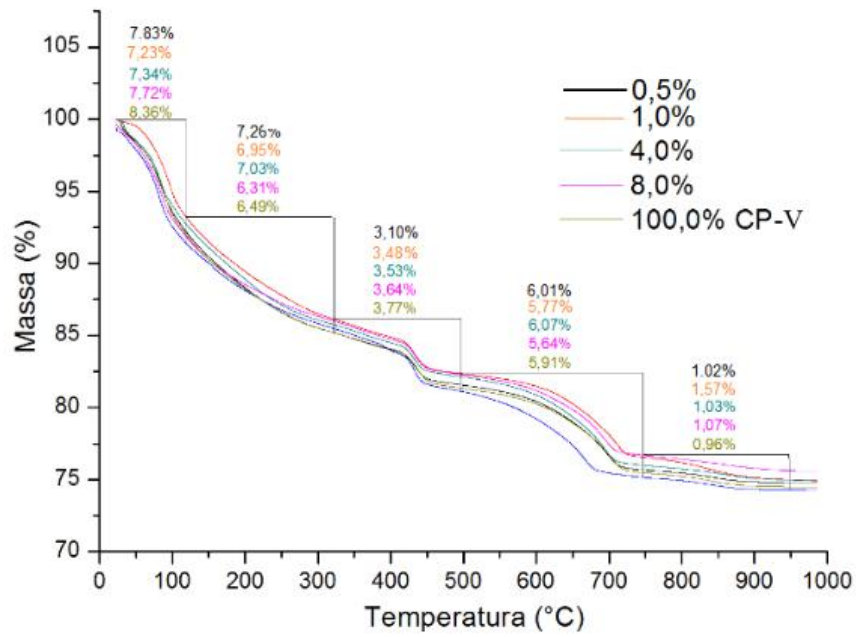


Gráfico 5 - TG no tempo experimental de 7 dias(168h), referente ao meio da amostra.

Fonte: O autor (2019).

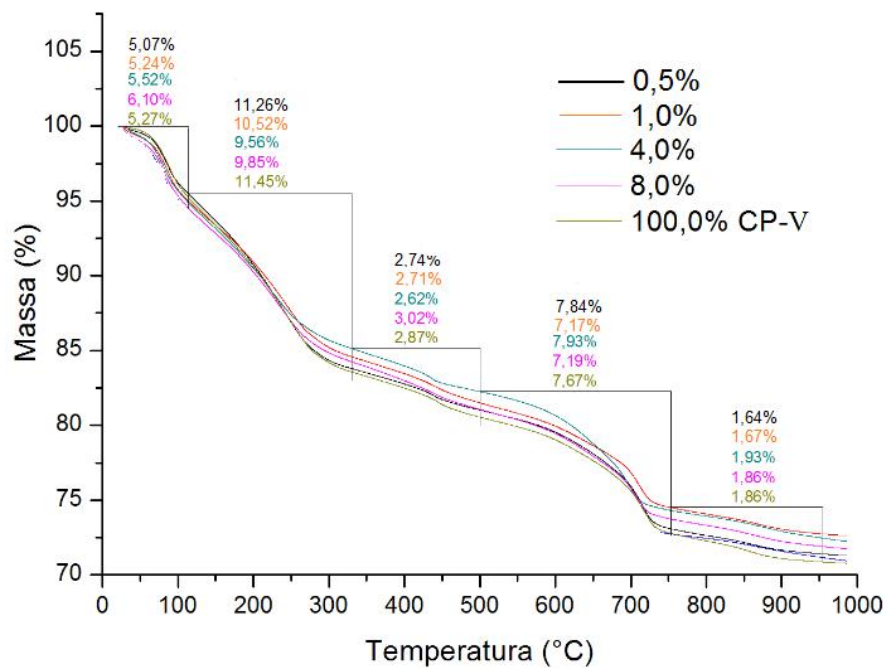


Gráfico 6 - TG no tempo experimental de 28 dias(672h), referente ao topo da amostra.

Fonte: O autor (2019).

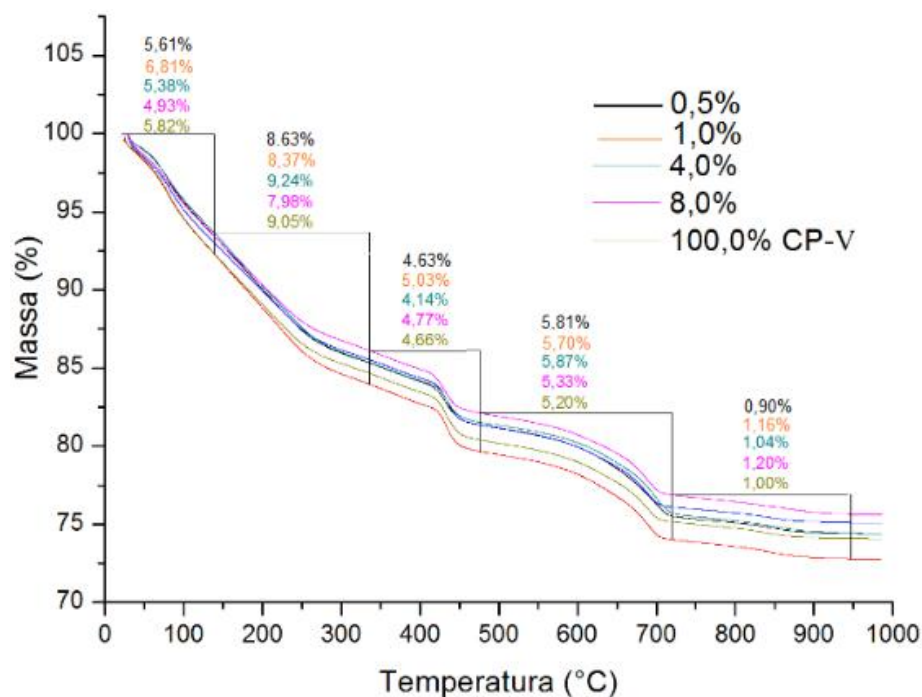


Gráfico 7 - TG no tempo experimental de 28 dias(672h), referente ao meio da amostra.

Fonte: O autor (2019).

Os resultados de TG mostrados revelam que a perda de massa ocorreu em cinco etapas. A primeira etapa entre 30° e 150°C, representa provavelmente a perda de água livre, resultante da hidratação do cimento. A segunda etapa entre 150° e 350°C, representa provavelmente a perda da água dos compostos hidratados. A terceira etapa entre 350° e 510°C, representa provavelmente a perda da água da portlandita. A quarta e quinta etapas entre 510° e 1000°C, representa provavelmente a descarbonização do CaCO_3 e a desidroxilação da hidroxiapatita.

Observou-se que todos os cimentos se comportaram de forma similar, apresentando cinco etapas. Verificou-se no tempo experimental de 7 dias(168h), no topo da amostra, que a partir de 150°C a curva correspondente ao cimentos CPV+0.5% Fosfato Tricálcico se distancia dos demais cimentos. A perda de massa aconteceu em todos os cimentos, porém as maiores perdas estão localizadas entre os intervalos da segunda e quarta etapas. O cimento CPV+8% Fosfato Tricálcico apresentou a menor perda de massa, que foi de 21,54% do seu peso inicial.

Já nos resultados obtidos no tempo experimental de 7 dias(168h), no meio da amostra, observou-se que as curvas de todos os cimentos se mantêm muito próximas umas das outras. O cimento CPV+8% Fosfato Tricálcico apresentou a menor perda de massa, que foi de 24,38%. Na avaliação dos resultados no tempo experimental de 28 dias(672h), no topo da amostra,

verificou-se que todos os cimentos apresentaram curvas bem próximas. O cimento CPV+1% Fosfato Tricálcico foi o que apresentou a menor perda de massa, que foi de 27.31%.

Já no tempo experimental de 28 dias(672h), no meio da amostra observou-se que as curvas dos cimentos 100%CPV e CPV+1% Fosfato Tricálcico a partir da temperatura de 150°C começam a se distanciar um pouco dos outros cimentos permanecendo assim até os 1000°C, porém o cimento CPV+1% Fosfato Tricálcico na temperatura de 700°C é o único que mostra a curva apresentando certo distanciamento. O cimento CPV+8% Fosfato Tricálcico apresentou a menor perda de massa, que foi de 24.21%.

Com os valores de perda de massa obtidos, foi possível plotar gráficos onde avaliou-se o sumário da termogravimetria.

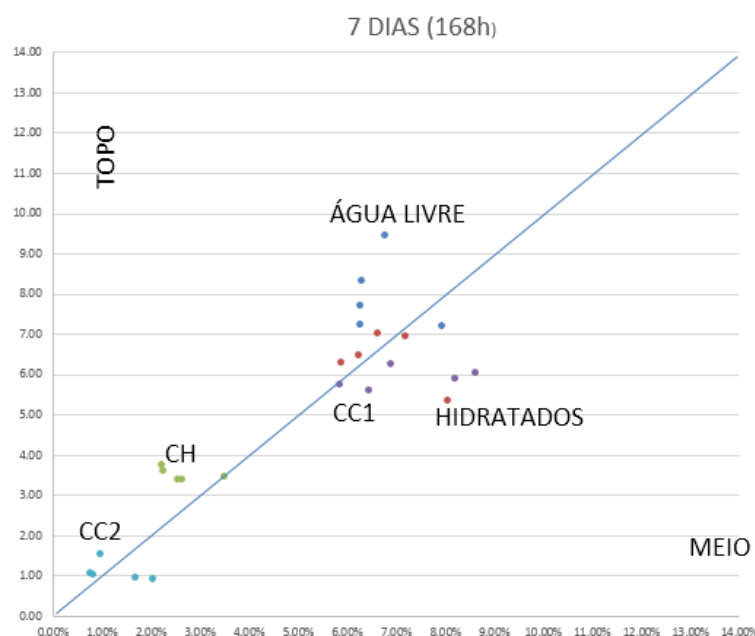


Gráfico 8 - Sumário de Termogravimetria das amostras com idade de 7 dias(168h), e das regiões do topo e meio das amostras.

Fonte: O autor (2019).

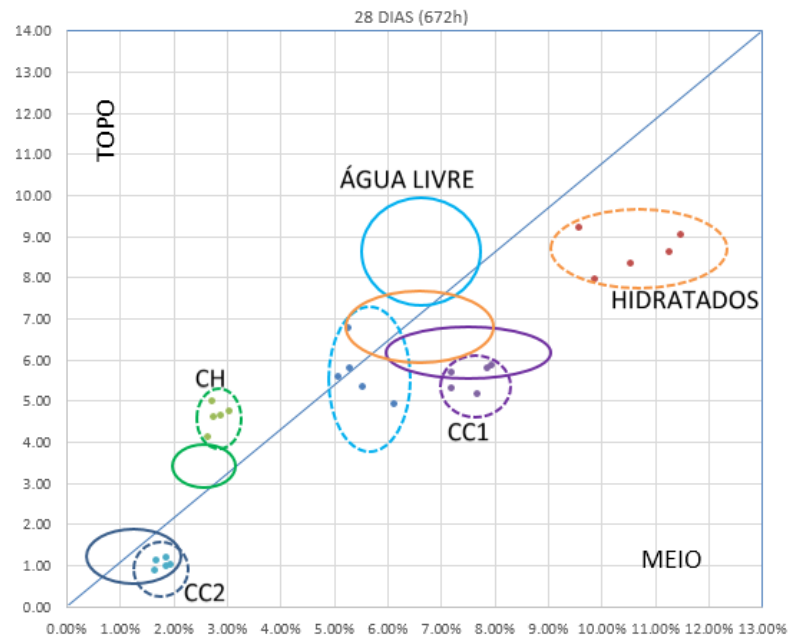


Gráfico 9 - Sumário de Termogravimetria das amostras com idade de 7 dias(168h) e 28 dias (672h), e das regiões do topo e meio das amostras.

Fonte: O autor (2019).

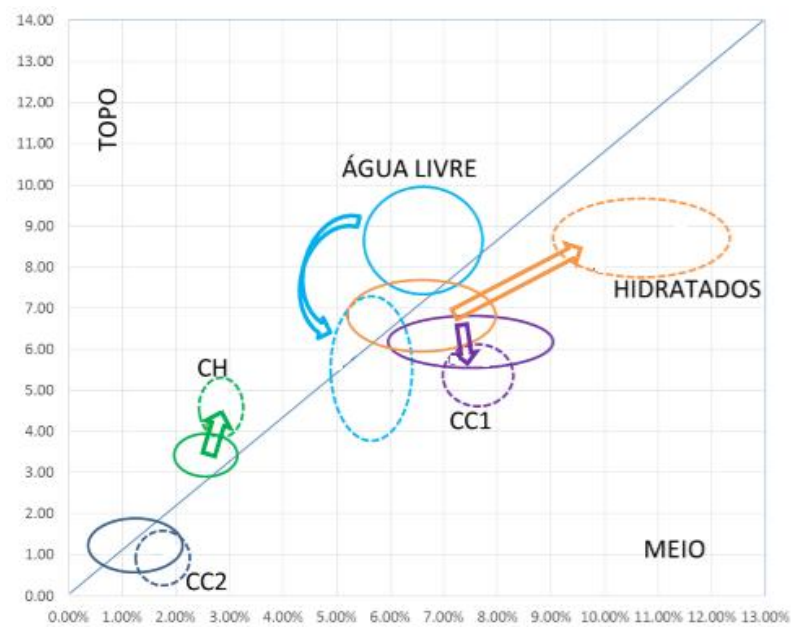


Gráfico 10 - Sumário da Termogravimetria com idades de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), e das regiões do topo e meio da amostra.

Fonte: O autor (2019).

Na análise do sumário da termogravimetria, observa-se que o processo de difusão da água livre ou fluido resultante da hidratação que se evapora a 100°C, mostra que no topo da amostra existe mais água livre quando em comparação com o meio da amostra, mas ao longo das horas esse processo se normaliza. O fato de ter mais água livre no topo, e ao longo do tempo ficar igual ao centro da amostra, possivelmente se deve ao fato do processo de difusão.

Observou-se que ao longo do tempo, as características do topo e do meio tendem a se equalizarem. Excetuando-se, o teor de hidróxido de cálcio, que se torna maior no topo da amostra e o teor de hidratados, que apresenta-se maior no meio da amostra. Verificou-se maior estabilidade do hidróxido de cálcio na região de contato com a saliva e, maior solubilidade dos hidratados na região de contato com a saliva.

Os carbonatados CC1 e CC2 (inclui-se os carbonatos e a hidroxiapatita) se comportaram de forma semelhante. Observando sua presença inicialmente tanto no topo da amostra, como no centro, mas com o aumento da idade verifica-se que tendem a concentrar-se mais no centro da amostra, provavelmente devido ao processo de lixiviação do CC1 E CC2.

4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A Tabela abaixo, apresenta a análise química obtida por FRX das amostras de topo e meio dos cimentos, nos tempos experimentais de 7 dias(168h) e 28 dias(672h).

Observa-se componentes típicos de materiais cimentícios e por isso ocorre a presença majoritária dos óxidos SiO₂ e CaO; em menor percentual Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O, TiO₂, SO₃. Deve ser observado que esta análise foi obtida com o CPV puro e com adição de 0.5%, 1%, 4% e 8% de Fosfato Tricálcico. Destaca-se ainda que a composição química de todos os cimentos apresentou o Pentóxido de Difósforo(P₂O₅). O cimento que apresentou maior concentração desse componente foi o CPV+8 Fosfato Tricálcico no tempo experimental de 7 dias(168h) nas regiões de topo e meio da amostra, e no tempo experimental de 28 dias(672h) na região do topo da amostra.

Tabela 6 - Análise química obtida por FRX das amostras de topo e meio dos cimentos, nos tempos experimentais de 7dias(168h) e 28 dias(672h).

CIMENTO+ADIÇÕES	PORCENTAGEM DE ÓXIDOS										
IDADE / REGIÃO	Perda ao Fogo (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)
100% CPV 7 DIAS(168h) TOPO	22.55	15.91	3.76	2.26	51.12	2.81	0.61	0.20	0.21	0.26	0.31
7 DIAS(168h) MEIO	24.28	14.94	3.66	2.3	48.58	2.72	2.26	0.56	0.17	0.29	0.23
28DIAS(672h) TOPO	24.38	15.88	3.64	2.09	48.73	2.85	1.40	0.19	0.18	0.29	0.35
28DIAS(672h) MEIO	25.41	14.64	3.61	2.23	47.47	2.66	2.66	0.6	0.17	0.3	0.22
0.5%F.Tric. 7 DIAS(168h) TOPO	23.87	15.70	3.77	2.19	49.51	2.78	0.98	0.19	0.20	0.26	0.55
7 DIAS(168h) MEIO	24.33	14.75	3.65	2.26	48.06	2.71	2.8	0.57	0.17	0.48	0.23
28 DIAS(672h) TOPO	23.96	16.30	3.74	2.11	49.08	2.95	0.67	0.20	0.21	0.24	0.54
28 DIAS(672h) MEIO	24.93	14.73	3.59	2.28	48.7	2.68	1.67	0.57	0.17	0.44	0.23
1%F.Tric. 7 DIAS(168h) TOPO	24.91	14.89	3.52	2.19	48.77	2.68	1.76	0.18	0.22	0.21	0.67
7 DIAS(168h) MEIO	25.15	14.58	3.59	2.22	47.37	2.66	2.80	0.17	0.59	0.22	0.65
28 DIAS(672h) TOPO	25.19	15.61	3.54	2.11	48.88	2.80	0.50	0.19	0.18	0.28	0.72
28DIAS(672h) MEIO	25.49	14.53	3.55	2.19	47.66	2.66	2.30	0.17	0.58	0.22	0.65
4%F.Tric. 7 DIAS(168h) TOPO	23.13	15.14	3.48	2.16	49.67	2.72	1.41	0.19	0.20	0.23	1.68
7 DIAS(168h) MEIO	25.81	14.22	3.52	2.13	46.53	2.59	2.65	0.54	0.18	1.63	0.2
7 DIAS(672h) TOPO	24.72	15.35	3.55	2.06	47.70	2.79	1.43	0.21	0.21	0.29	1.69
7 DIAS(672h) MEIO	25.34	14.09	3.41	2.15	47.28	2.61	2.5	0.57	0.17	1.65	0.22
8%F.Tric. 7 DIAS(168h) TOPO	19.62	15.73	3.52	2.17	51.83	2.86	0.64	0.19	0.20	0.29	2.94
7 DIAS(168h) MEIO	24.36	14.01	3.28	2.07	47.56	2.56	2.39	0.17	0.52	0.26	2.81
28 DIAS(672h) TOPO	23.89	15.43	3.33	1.97	48.35	2.73	0.75	0.21	0.18	0.20	2.96
28 DIAS(672h) MEIO	24.63	13.83	3.24	2.17	47.27	2.52	2.63	0.55	0.18	2.77	0.22

Fonte: O autor (2019).

Elaborou-se as tabelas abaixo, a partir dos resultados da fluorescência de raios x, onde obteve-se o percentual das razões molares dos óxidos: SiO₂, CaO, Al₂O₃, P₂O₅. Em seguida calculou-se o teor das proporções SiO₂/CaO, Al₂O₃/CaO e P₂O₅/CaO e plotaram-se gráficos comparando com o teor de P₂O₅.

Tabela 7 - Percentual das razões molares dos óxidos e cálculo das proporções nas idades de 7dias(168h) e 28 dias(672h), e na região do topo da amostra.

CIMENTO + ADIÇÕES	PERCENTUAL DA RAZÃO MOLAR DOS ÓXIDOS				TEOR DAS PROPORÇÕES		
TEMPO /REGIÃO TOPO	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ /CaO	Al ₂ O ₃ /CaO	P ₂ O ₅ /CaO
100% CPV 7 DIAS (168h) TOPO	0.26	0.91188	0.036888	0.002185	0.285125	0.0404527	0.002396
0.5%F.Tric.7 DIAS (168h) TOPO	0.26	0.883161	0.036986	0.003876	0.294397	0.0418791	0.004389
1% F.Tric. 7 DIAS (168h) TOPO	0.25	0.869961	0.034534	0.004722	0.287369	0.039696	0.005428
4% F.Tric. 7 DIAS(168h) TOPO	0.25	0.886015	0.034141	0.01184	0.282162	0.0385332	0.013363
8% F.Tric. 7 DIAS(168h) TOPO	0.26	0.924545	0.034534	0.02072	0.281219	0.0373524	0.022411
100%CPV 28 DIAS(672h) TOPO	0.26	0.869247	0.035711	0.002467	0.299109	0.0410827	0.002838
0.5%F.Tric. 28 DIAS(672h) TOPO	0.27	0.875491	0.036692	0.003806	0.308398	0.0419102	0.004347
1%F.Tric. 28 DIAS(672h) TOPO	0.26	0.871923	0.03473	0.005074	0.298191	0.0398315	0.005819
4%F.Tric. 28 DIAS(672h) TOPO	0.26	0.850874	0.034828	0.011911	0.305568	0.040932	0.013999
8%F.Tric. 28 DIAS(672h) TOPO	0.26	0.862469	0.032669	0.020861	0.30146	0.0378785	0.024188

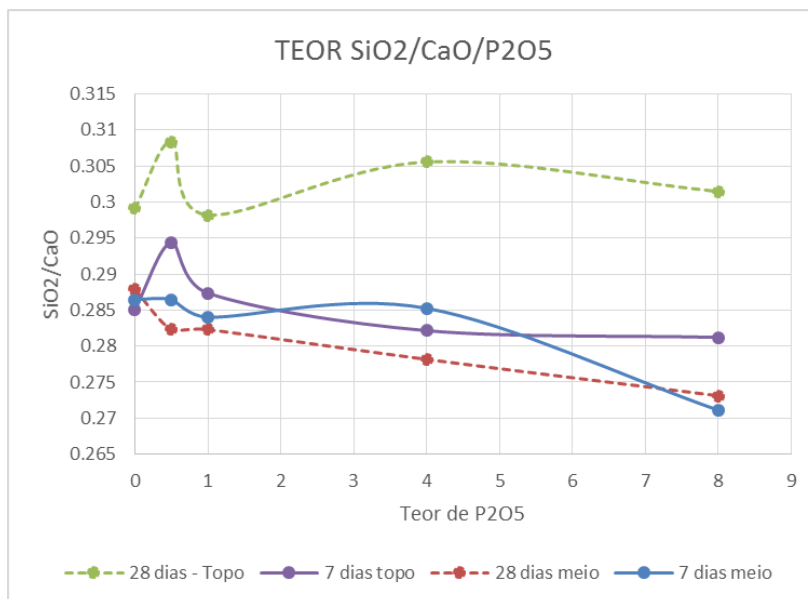
Fonte: O autor (2019).

Tabela 8 - Percentual das razões molares dos óxidos e cálculo das proporções nas idades de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), e na região do meio da amostra.

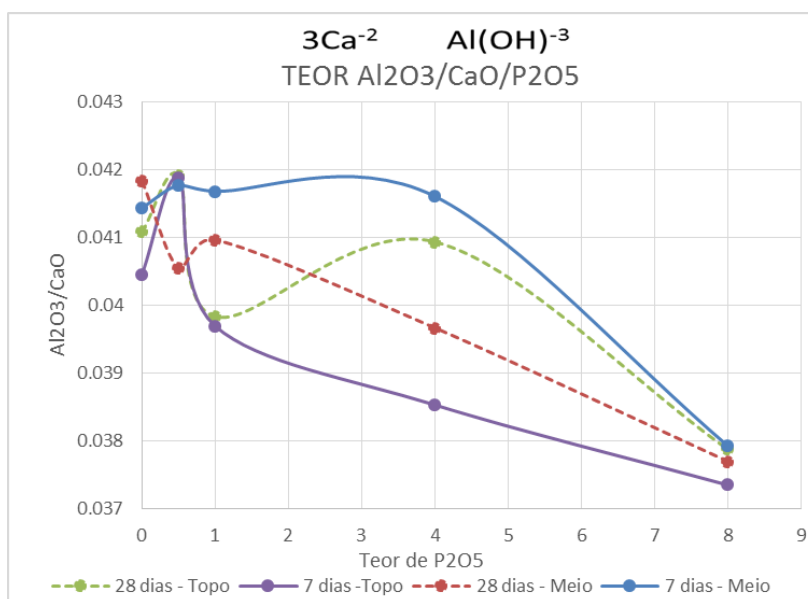
CIMENTO + ADIÇÕES TEMPO / REGIÃO MEIO	PERCENTUAL DA RAZÃO MOLAR DOS ÓXIDOS				TEOR DAS PROPORÇÕES		
	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ /CaO	Al ₂ O ₃ /CaO	P ₂ O ₅ /CaO
100% CPV 7 DIAS(168h) MEIO	0.248252	0.866572	0.035907	0.001621	0.286476	0.0414357	0.001871
0.5% F.Tric. 7 DIAS(168h) MEIO	0.245588	0.857296	0.035809	0.001621	0.286468	0.0417697	0.001891
1% F.Tric. 7 DIAS(168h) MEIO	0.24	0.844988	0.03522	0.004581	0.284028	0.0416811	0.005421
4% F.Tric. 7 DIAS(168h) MEIO	0.236763	0.830004	0.034534	0.00141	0.285255	0.041607	0.001699
8% F.Tric. 7 DIAS(168h) MEIO	0.23	0.848377	0.032179	0.019804	0.271106	0.0379301	0.023343
100%CPV 28 DIAS(672h) MEIO	0.243756	0.846771	0.035416	0.00155	0.287865	0.0418248	0.00183
0.5%F.Tric. 28 DIAS(672h) MEIO	0.245255	0.868712	0.03522	0.001621	0.28232	0.0405428	0.001866
1% F.Tric. 28 DIAS(672h) MEIO	0.24	0.850161	0.034828	0.004581	0.282299	0.0409664	0.005388
4% F.Tric. 28 DIAS(672h) MEIO	0.234599	0.843382	0.033454	0.00155	0.278165	0.0396665	0.001838
8% F.Tric. 28 DIAS(672h) MEIO	0.23027	0.843204	0.031787	0.00155	0.273089	0.0376979	0.001838

Fonte: O autor (2019).

Verifica-se no gráfico inserido abaixo os teores de SiO₂/CaO em relação ao teor de P₂O₅, onde a relação SiO₂/CaO diminui ao longo da idade quanto maior for o teor de P₂O₅. Na região do topo da amostra no tempo experimental de 7 dias(168h), observa-se que houve um leve aumento da concentração de SiO₂/CaO no cimento CPV+0.5% Fosfato Tricálcico, e os outros cimentos mantiveram-se com concentrações muito próximas. Ao observar a região de meio da amostra no tempo experimental de 28 dias(672h), a proporção SiO₂/CaO tende a manter-se estável, tendo um declínio acentuado quando observado o cimento CPV+8% Fosfato Tricálcico. Com relação ao topo e meio da amostra no tempo experimental de 28 dias(672h) o teor SiO₂/CaO não manteve um padrão, possivelmente devido ao fato de não ter havido a interação da saliva artificial naquela região.

Gráfico 11 - Teor SiO₂/CaO em relação ao teor de P₂O₅.

Fonte: O autor (2019).

Gráfico 12 - Teor Al₂O₃/CaO em relação ao teor de P₂O₅.

Fonte: O autor (2019).

Quando avalia-se a concentração de Al₂O₃/CaO em relação ao teor de P₂O₅, como no gráfico acima, pode-se observar que no tempo experimental de 7 dias (168h), na região do topo da amostra, a partir do cimento CPV+0.5%Fosfato Tricálcico há um declínio da concentração de Al₂O₃ quanto maior for o teor de P₂O₅. Já na região do meio da amostra esse declínio é visto de forma acentuada no cimento CPV+8% Fosfato Tricálcico. No tempo experimental de 28 dias(672h), no topo da amostra observamos que quanto maior teor de P₂O₅ a concentração

de Al_2O_3 tende a cair. Apenas no cimento CPV+4% Fosfato Tricálcico essa taxa tendeu a subir. No meio da amostra, não podemos observar um padrão possivelmente devido ao fato de não ter havido a interação da saliva artificial naquela região.

Acredita-se que estruturas a base de fósforo têm a mesma valência de estruturas a base de alumínio, dessa forma maiores teores de fósforo desestabilizam os hidratados a base de alumínio e precipitam fases Ca_3PO_4 .

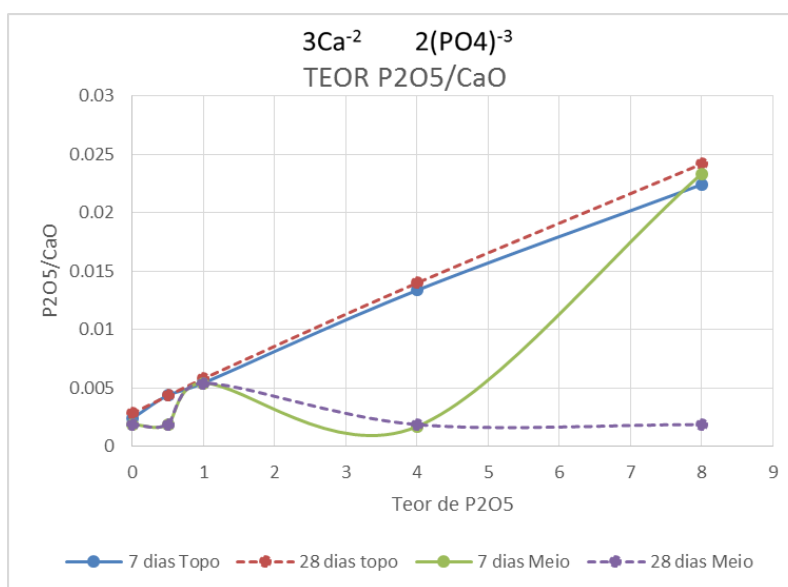


Gráfico 13 - Teor P2O₅/Cao em relação ao teor de P2O₅.

Fonte: O autor (2019).

Ao observar a concentração de P2O₅/CaO em relação ao teor de P2O₅, nota-se que a região do topo da amostra se comportou de forma similar nos tempos experimentais de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), ou seja, quanto maior for o teor de P2O₅ maior será a concentração de P2O₅/CaO. Na região do meio da amostra aos 7 dias(168h), observa-se essa mesma tendência, porém há um leve declínio dessa concentração no cimento CPV+4% Fosfato Tricálcico, mas logo a concentração tende a subir novamente. No tempo experimental de 28 dias(672h), no meio da amostra observa-se um padrão diferente possivelmente devido ao fato de não ter havido a interação da saliva artificial naquela região.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de raios x apresentados nos gráficos abaixo referem-se aos cimentos nos tempos experimentais de 7 dias(168h) e 28 dias(672h) dias, topo e meio da amostra, onde pode-se constatar que basicamente apresentaram quatro fases: Etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) carta referência 00-041-1451; Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) carta referência 00-044-148; Hatrurite (Ca_3SiO_5) carta referência 01-086-0402; e Hidroxiapatita ($\text{Ca}_9.53\text{P}_5.84\text{O}_{23.33}\text{Cl}_{1.36}(\text{OH})_{1.65}\text{F}_{0.57}$) carta referência 01-070-0798.

A presença de etringita e portlandita, eram aguardadas, pois são típicas em amostras de materiais cimentícios. A hatrurite é um dos compostos principais do cimento e, como esperado formou-se a hidroxiapatita.

Observou-se, nos cimentos CPV+0.5% Fosfato Tricálcico (28 dias(672h) - Meio), CPV+1% Fosfato Tricálcico (28 dias(672h) - Meio) e CPV+8% Fosfato Tricálcico (28 dias(672h) – Meio), a formação de um pico cristalino correspondente ao Quartz (SiO_2), composto químico em quantidade relevante nos cimentos.

Nos difratogramas de 28 dias(672h), foram observadas as quatro fases majoritárias citadas anteriormente, porém acrescentou mais um pico referente a Calcita($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) carta referência 01-072-1214. A Calcita é proveniente da adição do filler calcário ao cimento. Foram observados picos cristalográficos da Calcita nos cimentos 100% CPV (28 dias(672h) - Topo) e, no cimento CPV+0.5% Fosfato Tricálcico (28 dias(672h) - Topo).

Observa-se, ainda, que nas regiões do topo da amostra os picos referentes a etringita e portlandita com o passar das horas tende a decrescer. E, nas regiões do meio da amostra, os picos de etringita e portlandita estão presentes, mas ao passar das horas pode-se observar que o pico da etringita tende a desaparecer e, o pico da portlandita tende a aumentar.

Há uma semelhança muito grande nos difratogramas dos 20 cimentos, mostrando a presença do clínquer. As diferenças estão mesmo na intensidade de alguns picos que podem indicar a maior quantidade daquela espécie cristalina na amostra de pico mais intenso. Existe presença de picos semelhantes, mas em intensidades diferentes nos difratogramas dos cimentos. As amostras apresentem muitos elementos químicos em comum. GARCIAL et al. (2011) cita que a difração de raios X possui um intervalo de confiança de 97 a 99%, mas isso não possibilita a classificação dos cimentos como totalmente iguais ou diferentes.

Os gráficos abaixo mostram os difratogramas dos cimentos nos tempos experimentais de 7 dias (168h) e, a região do topo da amostra.

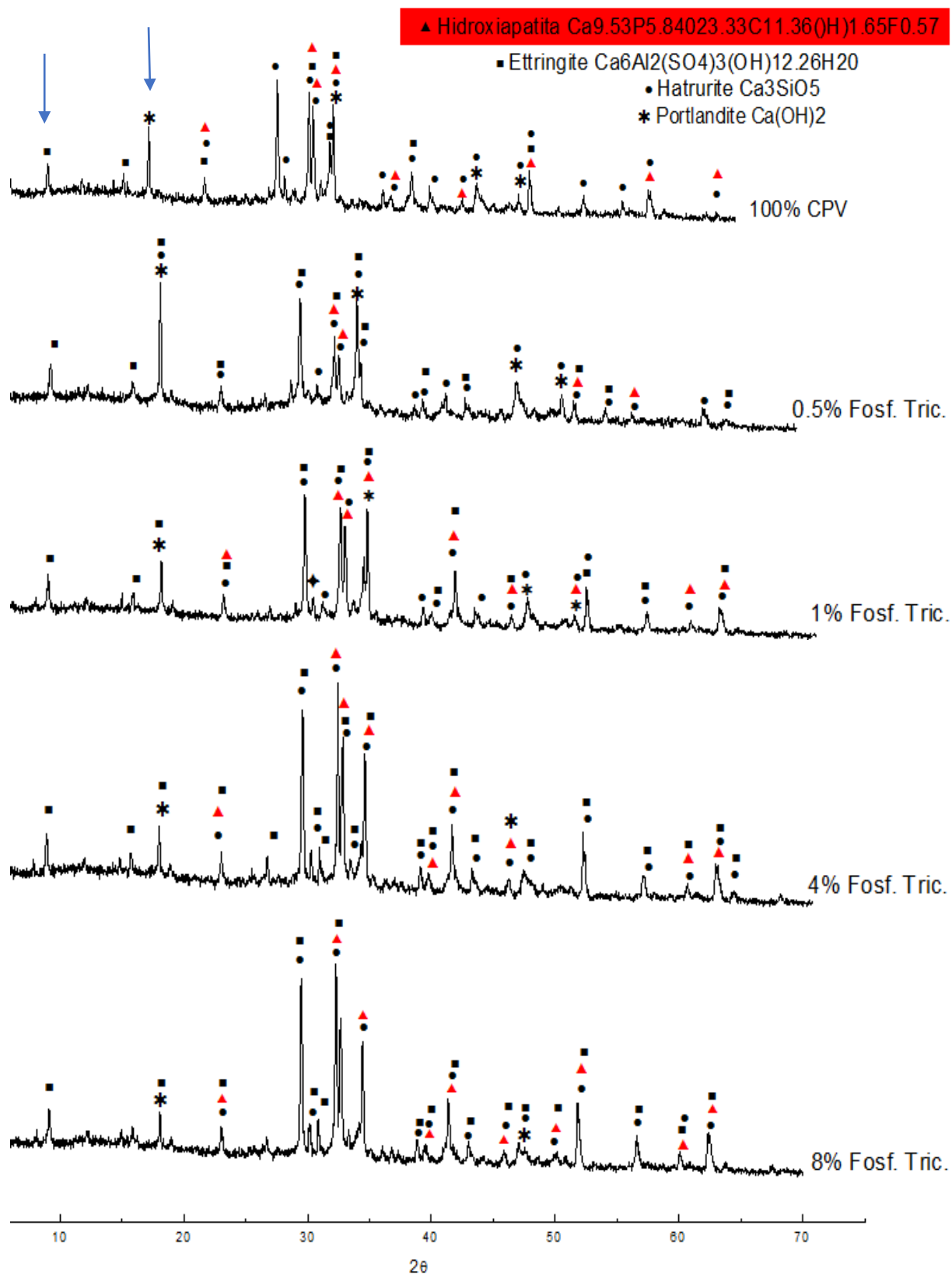


Gráfico 14 - Difratogramas do tempo experimental de 7 dias(168H), região do topo da amostra.

Fonte: O autor (2019).

Os gráficos abaixo mostram os difratogramas dos cimentos nos tempos experimentais de 28 dias (672h) e, a região do topo da amostra.

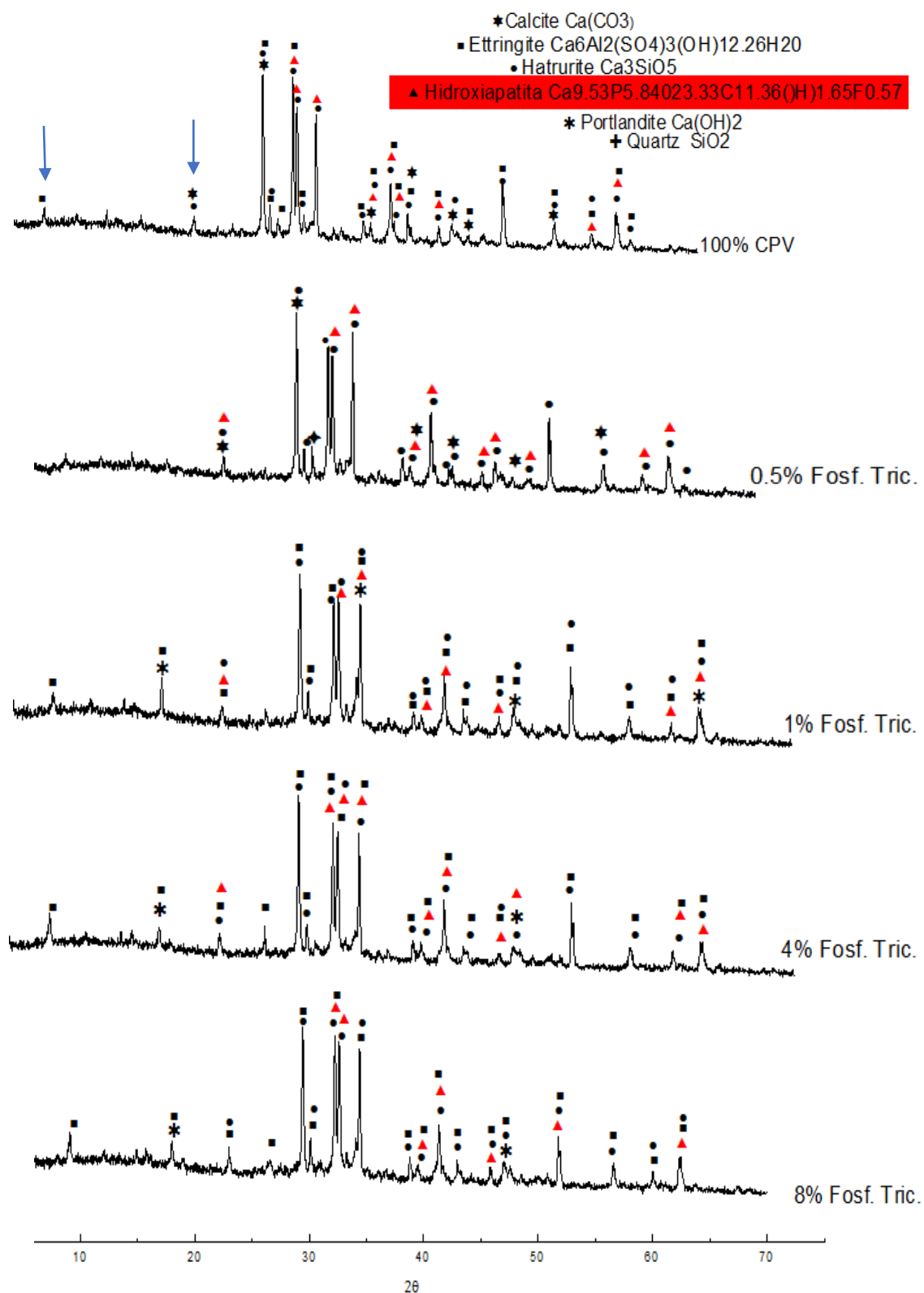


Gráfico15 - Difratogramas do tempo experimental de 28 dias(672h), região do topo da amostra.

Fonte: O autor (2019).

Os gráficos abaixo mostram os difratogramas dos cimentos nos tempos experimentais de 7 dias (168h) e, a região do meio da amostra.

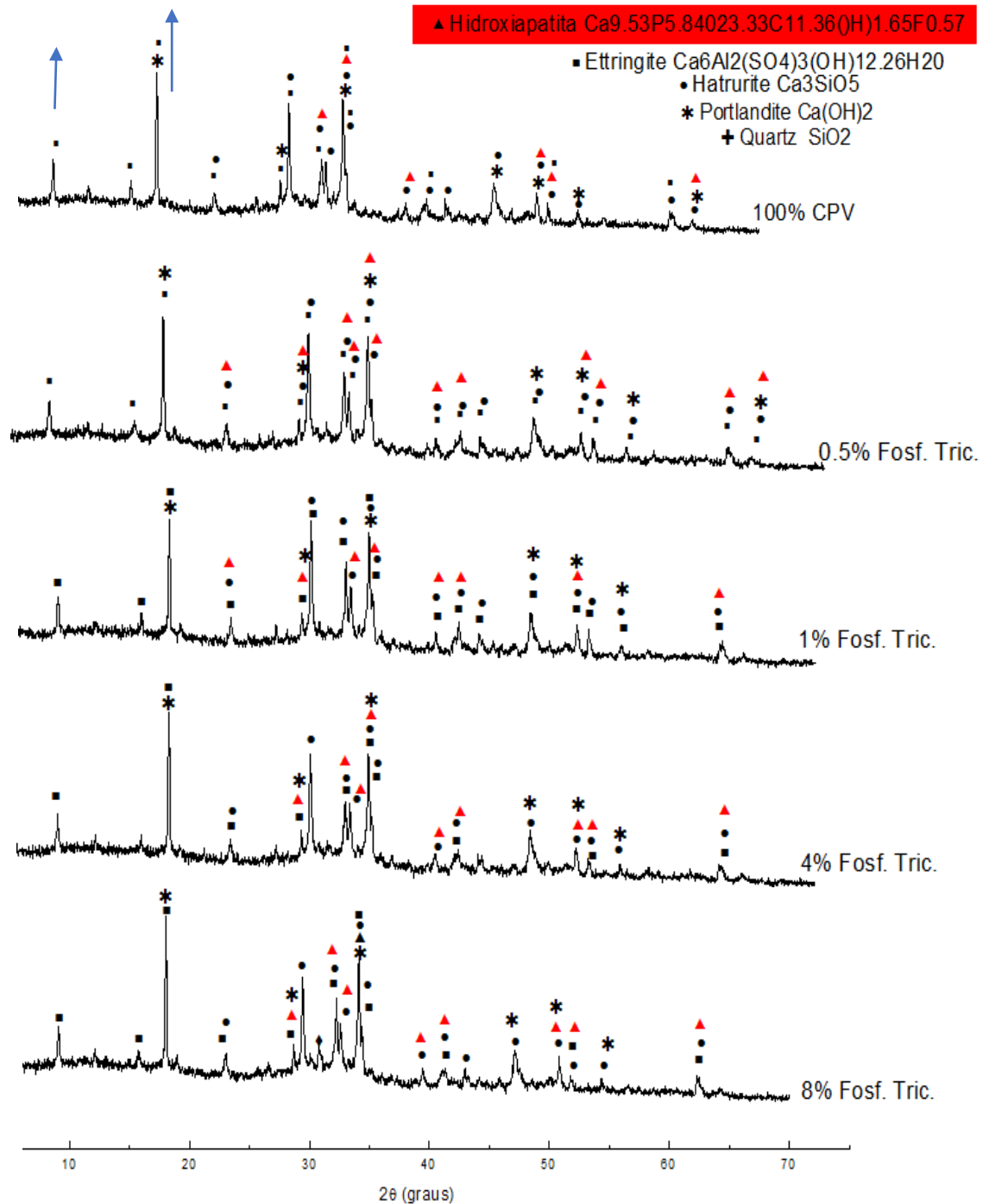


Gráfico 16 - Difratogramas do tempo experimental de 7 dias(168h), região do meio da amostra.

Fonte: O autor (2019).

Os gráficos abaixo mostram os difratogramas dos cimentos nos tempos experimentais de 28 dias(672h) e, a região do meio da amostra.

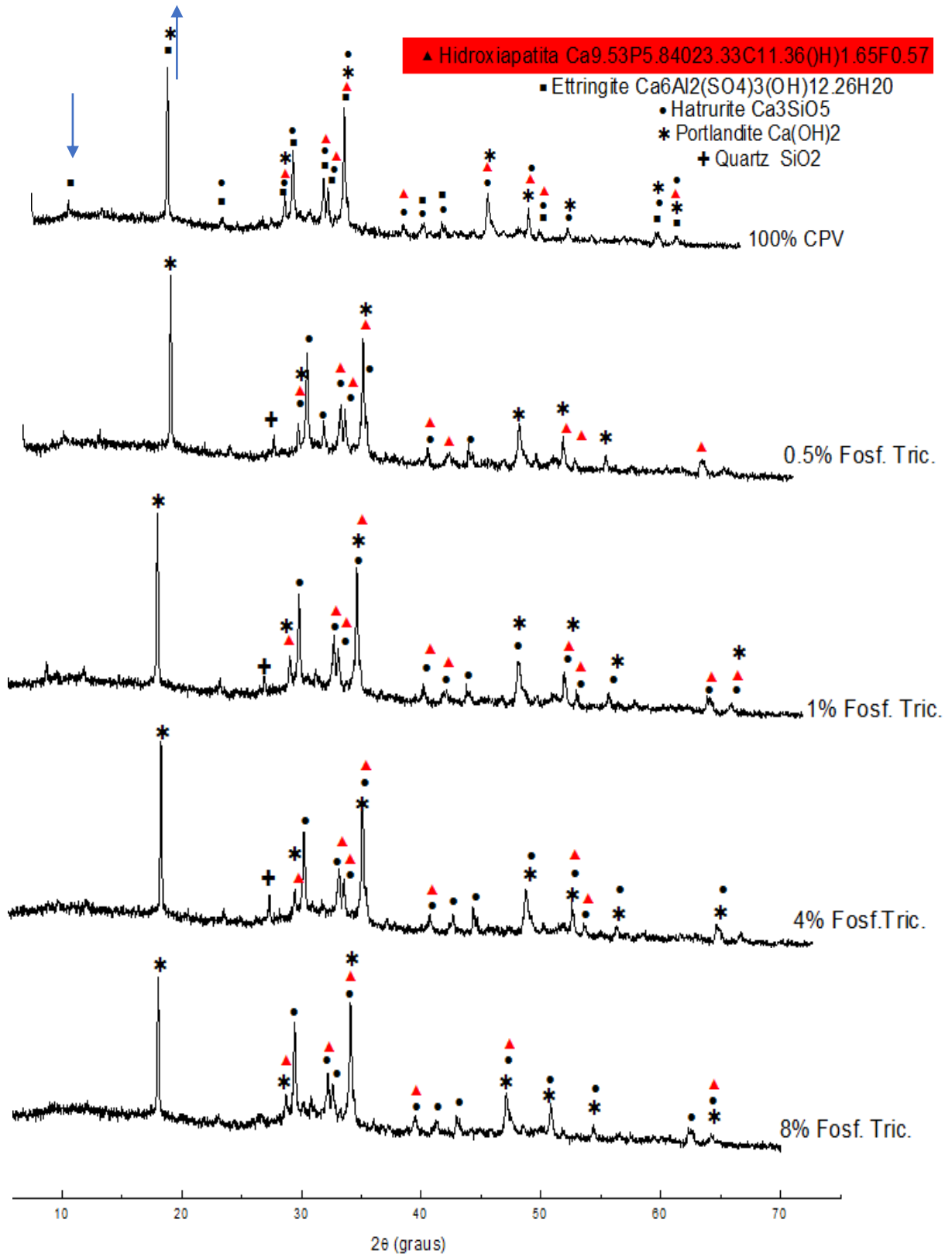


Gráfico 17 - Difratogramas do tempo experimental de 28 dias(672H), região do meio da amostra.

Fonte: O autor (2019)

4.6 MICRODUREZA

Para o ensaio de microdureza Vickers foram realizadas 15 impressões com carga de 50g, aplicada por 15 segundos. As tabelas abaixo, mostram a média da variação da microdureza nos tempos experimentais de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), e nas regiões do topo da amostra em contato com a saliva artificial, topo da amostra sem contato com a saliva artificial e meio da amostra.

Tabela 9 - Média da microdureza no tempo experimental de 7 dias(168h), e regiões de topo com saliva, topo sem saliva e meio da amostra.

CIMENTO +ADIÇÕES	IDADE / REGIÃO		
	7 DIAS (168h) TOPO COM SALIVA MÉDIA(MPa)	7 DIAS(168h) TOPO SEM SALIVA MÉDIA(Mpa)	7 DIAS (168h) MEIO MÉDIA(Mpa)
Cimento 100% CPV	135.33	437.39	541.34
Cimento CPV+0.5%FOSF.TRIC.	131.41	503.09	624.7
Cimento CPV+1% FOSF.TRIC.	114.74	583.51	488.38
Cimento CPV+4% FOSF. TRIC.	107.88	480.54	536.44
Cimento CPV+8% FOSF. TRIC.	122.59	489.36	480.54

Fonte: O autor (2019).

Tabela 10 - Média da microdureza no tempo experimental de 28 dias(672h), e regiões de topo com saliva, topo sem saliva e meio da amostra.

CIMENTO + ADIÇÕES	IDADE / REGIÃO		
	28 DIAS(672h) TOPO COM SALIVA MÉDIA(MPa)	28 DIAS (672h) TOPO SEM SALIVA MÉDIA(Mpa)	28 DIAS (672h) MEIO MÉDIA(Mpa)
Cimento 100% CPV	131.41	536.44	496.23
Cimento CPV+0.5%FOSF.TRIC.	118.66	490.35	476.62
Cimento CPV+1% FOSF.TRIC.	231.44	497.21	529.57
Cimento CPV+4% FOSF. TRIC.	118.66	536.44	536.44
Cimento CPV+8% FOSF. TRIC.	120.62	494.27	470.73

Fonte: O autor (2019).

Com os valores obtidos plotaram-se gráficos, nos quais observa-se a microdureza levando-se em consideração a idade das amostras e a região das amostras. Para plotar o gráfico foi subtraído o valor obtido aos 28 dias(672h) pelo valor obtido aos 7 dias(168h). Foi avaliado

as idades 7 dias(168h) e 28 dias(672h), no topo da amostra em contato com a saliva, no topo da amostra sem contato com a saliva e no meio da amostra.

No gráfico que mostra a variação da região, pode-se observar que o topo da amostra em contato com a saliva é a região que apresenta os menores valores de microdureza, provavelmente devido a lixiviação dos cimentos. Todos os cimentos mantiveram valores bem próximos, apenas o cimento CPV + 1% Fosfato Tricálcico apresentou uma microdureza maior. Quando avalia-se o topo da amostra sem contato com a saliva, e o meio da amostra observamos um acréscimo nos valores de microdureza, indicativo que não houve uma lixiviação significativa nessas regiões. Verifica-se que não há grandes diferenças nos valores de microdureza entre os tempos experimentais de 7 dias(168h) e 28 dias(672h) e, que a adição de Fosfato Tricálcico não influenciou os resultados de microdureza.

Já no gráfico da variação da idade, observa-se que na região do topo da amostra em contato com a saliva e o meio da amostra, nas idades iniciais há um declínio da microdureza, porém com o passar do tempo estes valores tendem a subir e estabilizar. Observa-se um aumento da microdureza apenas na região do topo da amostra sem contato com a saliva nas primeiras idades, a qual tende a estabilizar ficando no mesmo patamar das outras regiões.

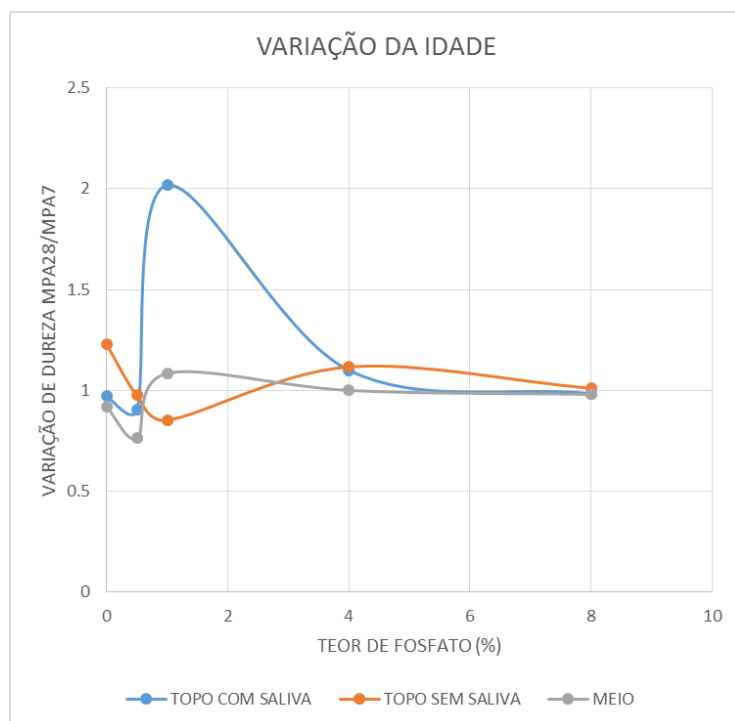


Gráfico 18 - Variação da Microdureza / Idade.

Fonte: O autor (2019).



Gráfico 19 - Variação da Microdureza/Região.

Fonte: O autor (2019).

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

A morfologia dos cimentos foi investigada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras abaixo, ilustram as micografias de todos cimentos, na região do topo da amostra em contato com a saliva e, fator de ampliação 10000X.

As micrografias apresentam vários formatos esféricos que tende a aglomerar-se, conduzindo a formação de poros entre si. As formações dos poros são benéficas, pois permitem a circulação do fluido fisiológico quando é usado na superfície de um biomaterial.

Pode-se notar que quanto maior o teor de Fosfato Tricálcico presente nos cimentos, maior a presença desses aglomerados, cujas imagens são compatíveis com as encontradas na literatura, lembrando o formato da hidroxiapatita.

Nas figuras abaixo, pode-se observar as micrografias do cimento 100% CPV com tempo experimental de 7 dias(168h) e 28 dias (672h), na região do topo da amostra em contato com a saliva artificial e, com fator de ampliação 10000x.

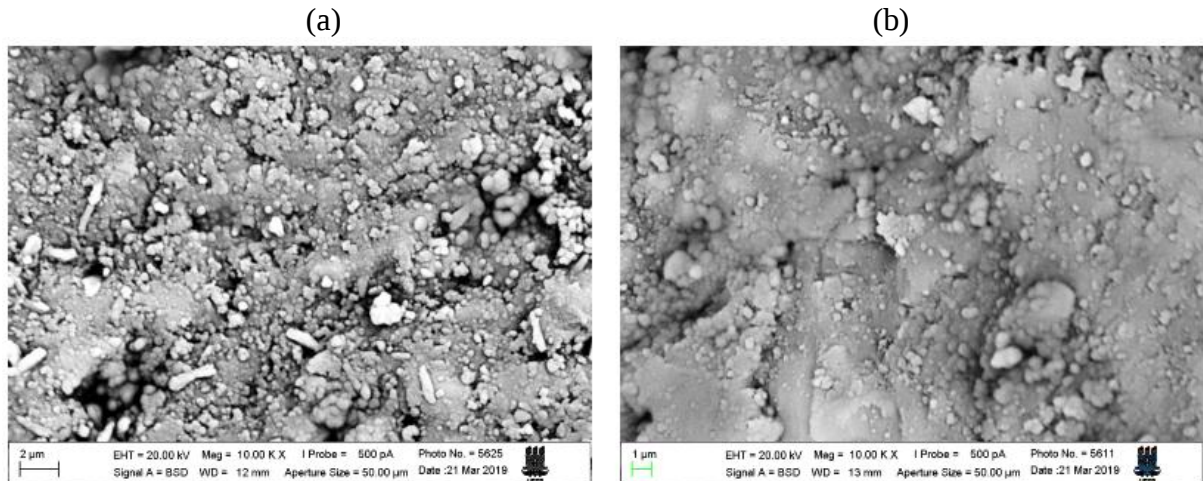


Figura 19 - (a) Cimento 100% CPV - 7 dias (168h) - Topo em contato com saliva. (b) Cimento 100% CPV – 28 dias (672h) – Topo em contato com saliva.

Fonte: O autor (2019).

Nas figuras abaixo, pode-se observar as micrografias do cimento CPV+0.5% Fosfato Tricálcico com tempo experimental de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), na região do topo da amostra em contato com a saliva artificial e, com fator de ampliação 10000x.

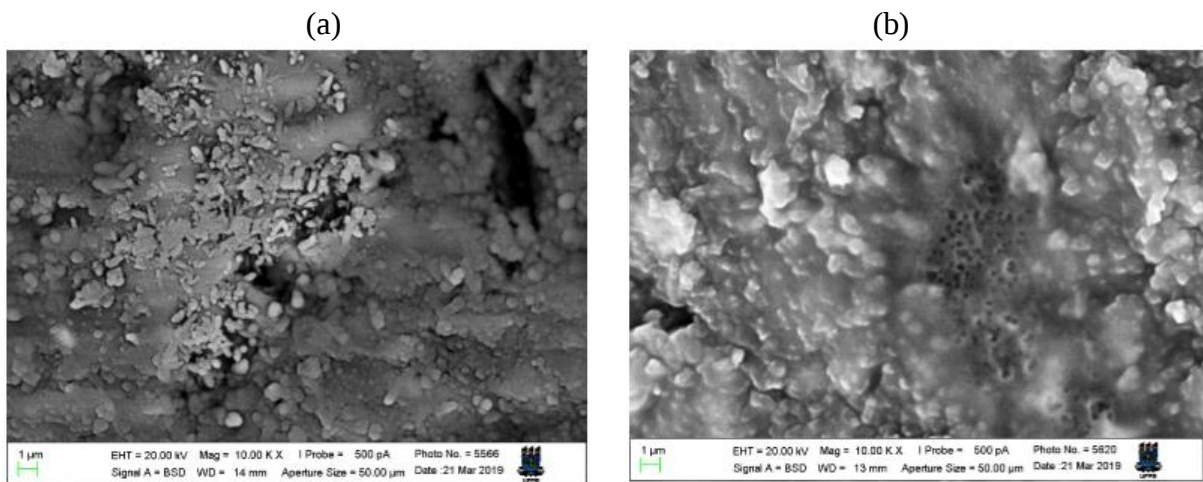


Figura 20 - (a) Cimento CPV +0.5% F.Tric. – 7 dias (168h) - Topo em contato com saliva. (b) Cimento CPV +0.5% F.Tric. – 28 dias(672h) – Topo em contato com saliva.

Fonte: O autor (2019).

Nas figuras abaixo, pode-se observar as micrografias do cimento CPV+1% Fosfato Tricálcico com tempo experimental de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), na região do topo da amostra em contato com a saliva artificial e, com fator de ampliação 10000x.

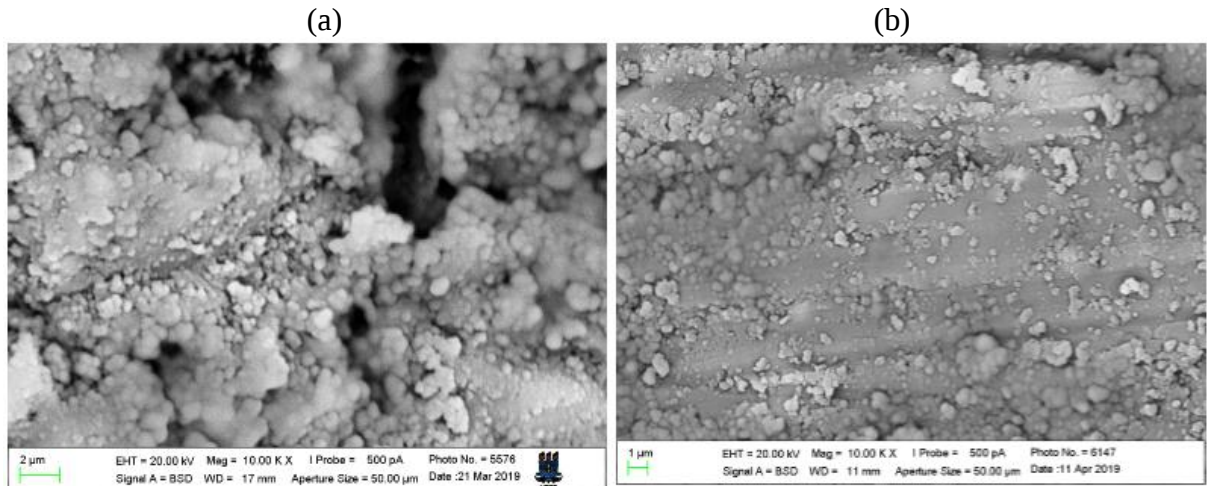


Figura 21 - (a) Cimento CPV +1% F.Tric. – 7 dias (168h) – Topo em contato com saliva. (b) Cimento CPV +1% F.Tric. – 28 dias(672h) – Topo em contato com saliva.

Fonte: O autor (2019).

Nas figuras abaixo, pode-se observar as micrografias do cimento CPV+4% Fosfato Tricálcico com tempo experimental de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), na região do topo da amostra em contato com a saliva artificial e, com fator de ampliação 10000x.

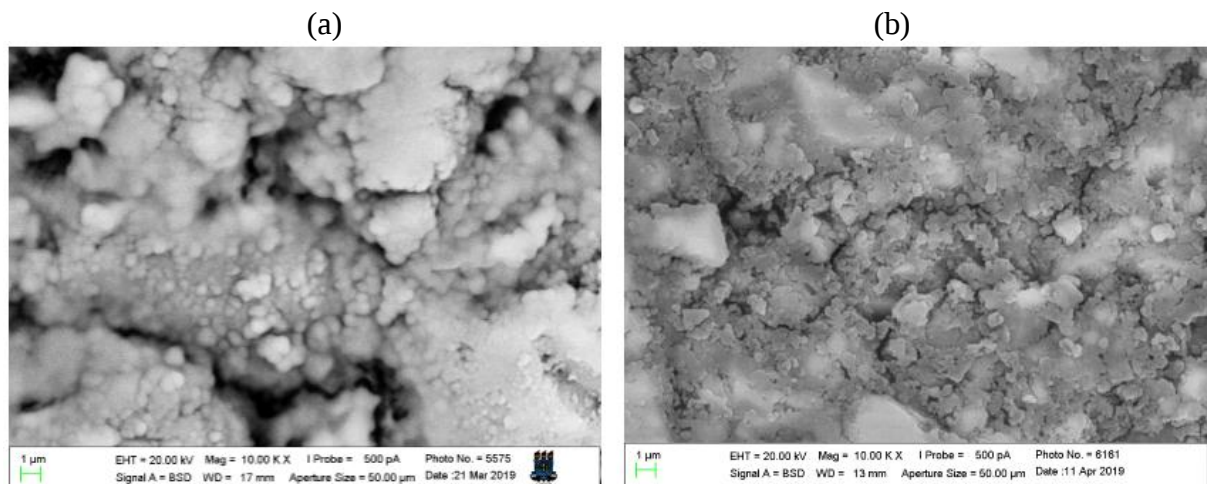


Figura 22 - (a) Cimento CPV +4% F.Tric. – 7 dias (168h) – Topo em contato com saliva. (b) Cimento CPV+4%F.Tric. – 28 dias(672h) – Topo em contato com saliva.

Fonte: O autor (2019).

Nas figuras abaixo, pode-se observar as micrografias do cimento CPV+8% Fosfato Tricálcico com tempo experimental de 7 dias(168h) e 28 dias(672h), na região do topo da amostra em contato com a saliva artificial e, com fator de ampliação 10000x.

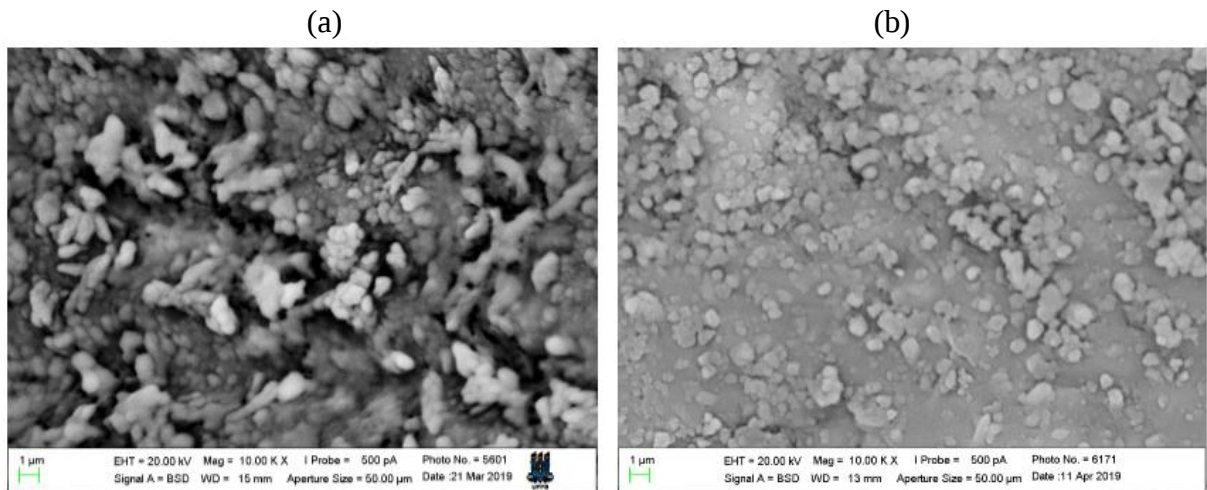


Figura 23 - (a) Cimento CPV +8% F.Tric. – 7 dias (168h) – Topo em contato com saliva. (b) Cimento CPV +8% F.Tric. – 28 dias (672h) – Topo em contato com saliva.

Fonte: O autor (2019).

5 CONCLUSÕES

Com base em todos os resultados apresentados neste estudo, chegaram-se as seguintes conclusões:

A adição de Fosfato Tricálcico promoveu um equilíbrio químico caracterizado por pH entre 6.76 e 9.26 quando expostos a saliva artificial. O aumento do teor de Fosfato Tricálcico promove equilíbrios mais alcalinos.

A exposição do cimento a saliva artificial teve efeito negativo na dureza superficial, não tendo relação direta com o teor de Fosfato Tricálcico adicionado. Mesmo assim os níveis de dureza alcançados são compatíveis com os obtidos com MTA.

A avaliação das fases hidratadas, conclui-se que o aumento do teor de Fosfato Tricálcico leva a maiores teores de estruturas contendo Ca:PO_4 em detrimento do Hidróxido de Cálcio e dos hidratados de Alumínio.

Dentre as fases cristalinas, a Hidroxiapatita foi formada ao longo do tempo, sendo a Portlandita e a Etringita instáveis em ambiente exposto a saliva artificial.

Quanto maior o teor de Fosfato Tricálcico, maior a evidência de micro-nódulos característicos de Hidroxiapatita nas regiões expostas a saliva artificial.

Os dados indicam que a adição de Fosfato Tricálcico em aglomerante de cimento Portland tem potencial de uso para aplicações odontológicas haja visto suas características químicas, alcalinidade, dureza e morfológicas alcançadas.

6 REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, D.; PITT, F.TR.; PAPAIOANNOU, S.; NICHOLSON, J.; MCDONALD, F. **An evaluation of accelerated Portland cement as a restorative material**. *Biomaterials* 2002; 23: 4001-4010.
- ADAMO, H. L. et al. **A comparison of MTA, Super-EBA, composite and amalgam as root-end filling materials using a bacterial microleakage model**. *Int Endod J*, v. 32, n. 3, p. 197–203, May. 1999.
- AFONSO AS. **Interação entre biomateriais e tecido ósseo** [tese]. Porto: Universidade do Porto, Faculdade de Medicina Dentária; 1998.
- AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; EHSANI, N.; SAERI, M.R.; SORRELL, C. C. **Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite**. *Mater. Des. Reigate*, [s.l.], v. 24, p. 197–202, 2003.
- ALBREKTSSON, T.; JOHANSSON, C. **Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration**. *Eur Spine J* 2001; 10 Suppl 2:96-101.
- ALEXANDER, H.; BRUNSKI, J.B.; COOPER, S.L.; HENCH, L.L.; HERGENROTHER, R.W.; HOFFMAN, A.S.; KOHN, J.; LANGER, R.; PEPPAS, N.A.; RATNER, B.D.; SHALABY, S.W.; VISSER, S.A.; YANNAS, I.V. 1996. **Classes of materials used in medicine**. In: B.D. Ratner; A.S. Hoffman; F.J. Schoen; J.E. Lemons (eds.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. New York, Academic Press, p. 37-130.
- ALONSO, L.M. **Avaliação de cimentos ósseos de fosfato de cálcio com adições de aluminato e silicato de cálcio**. Tese Doutorado. Lume Ufrgs, 2011. L. Morejon Alonso
- ANDO J; **Bull. Chem. Soc.** Japan 1958, 31, 196.
- APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L.; SANTOS, M.L.; GUSTALDI, A. C. **Estudo da influência dos íons K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ e CO₃²⁻ na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP)**. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 892-896, 2007.

APOCALYPSE, F.A.; A643u **Utilização de métodos de análise na caracterização química e estrutural de compostos de zinco em resíduos de forno elétrico a arco em processo siderúrgico** [manuscrito] / Fernando de Almeida Apocalypse. – 2016.

ARAL, A., et al. **Injectable calcium phosphate cement as a graft material for maxillary sinus augmentation: an experimental pilot study.** Clin. Oral Impl. Res., Vol. 19, pp. 612–617, (2008).

ASGARY, S. et al. **Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate.** J Endod, v. 31, n. 2 p. 101-103, Feb. 2005.

ASGARY, S. et al. **A qualitative X-ray analysis of white and grey mineral trioxide aggregate using compositional imaging.** J Mater Sci Mater Med, v. 17, n. 2 p. 187-191, Feb. 2006.

ASGARY, S.; EGHBAL, M. J.; PARIROKH, M.; GHODDUSI, J.; KHEIRIEH, S.; BRINK, F. **Comparison of Mineral Trioxide Aggregate's composition with Portland cements and a new endodontic cement.** Journal of Endodontics, Tehran, v.35, n.2, p.243-250. fev. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento portland.** 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106). Disponível em: <<http://www.abcp.org.br>

YELTEN, A.; YILMAZ, S.; OKTAR, F. N. **Ceram. Int.** **38** (2011)2659-2665

BARTELS, C. L. (2009). **Xerostomia information for dentists-helping patients with dry mouth.** RD Online Dental Education, pp. 1-15.

BAUER, T.; MUSCHLER, G.F. **Bone Graft materials.** Clinical Orthopedics and Related Research, v. 371, p. 10-27, 2000.

BEST, S.M.; PORTER, A. E.; THIAN, E. S.; HUANG, T. J. **J. Eur.Ceram. Soc.** **28** (2008) 1319-1327.

BHADURI, S.B.; BHADURI, S. **Biomaterials for dental applications**. In: Narayan R. Biomedical Materials. 1st Ed. New York, Springer, 2009:295-326.

BORTOLUZZI, E. A. et al. **The use of a setting accelerator and its effect on pH and calcium ion release of mineral trioxide aggregate and white Portland cement**. J. Endod, v. 32, n. 12, p. 1194-1197, Dec. 2006.

BOWEN, R. **Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations**. J Am Dent Assoc 1963; 66:57-64

BOYNE, P.J.; JAMES, R. **Grafting of the maxillary sinus floor with autogeneous marrow and bone**. Journal of Oral Surgery, Vol. 38, pp. 613–618, (1980).

BROCHADO, J.I.V. **Xerostomia e produção da saliva artificial na doença oncológica**. Porto [Tese]. Portugal: Universidade Fernando Pessoa Faculdade de Ciências da Saúde; 2014.

BROWN, W. E.; CHOW, L. C. **Dental restorative cement pastes**. 4518430 US (21-de May de 1985).

BROWN, W. E.; CHOW, L. C. **A new calcium phosphate water setting cement**. Cements research progress, Westerville: Americam Ceramics Society, p. 352, (1986).

BUCK, B.E.; MALININ, T.H. **Human Bone and tissue allograft. Prepatation and safety**. Clinical Orthopaedics and related research, v. 303, p. 8-17, 1994.

BUENO, C.R.; VALENTIM, D.; MARQUES, V.A.; GOMES-FILHO, J.E.; CINTRA, L.T.; JACINTO, R.C. et al. **Biocompatibility and biomineralization assessment of bioceramic-, epoxy-, and calcium hydroxide-based sealers**. Braz Oral Res 2016; 30(1).

BURSTEIN, F.D. **Resorbable distraction of the mandible: technical evolution and clinical experience**. J Craniofac Surg 2008;19(3):637-43.

CALLAN, D.P.; ROHRER, M.D. **Use of hidroxyapatite in the treatment of edentulous ridge defects: A human clinical and histologic case report**. Journal of periodontology, v. 64, p. 575-582, 1993.

CALLISTER, J.R. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro, LTC, 589 p W.D. 2002

CAMILLERI, J. **Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate**. Int Endod J. 2007; 40(6): 462–70.

CAMILLERI, J. **Characterization of hydration products of mineral trioxide aggregate**. Int Endod J. 2008; 41(5): 408–417.

CAMILLERI, J. **The physical properties of accelerated Portland cement for the endodontic use**. J Endod. 2008; 41(2): 151-157.

CAMILLERI, J. **Characterization and chemical activity of portland cement and two experimental cements with potential for use in dentistry**. International Endodontic Journal 2008; 41:791-799.

CAMPBELL, A.K. **Intracellular calcium – It's universal role as regulator**. New York, John Wiley & Sons Limited, 1985, p1-22.

CÁNOVAS, M. F. **Patologia e Terapia do Concreto Armado**. São Paulo: PINI, 1988. 522p.

CAPANEMA, N. S. V. C236s **Síntese e caracterização de biocerâmicas à base de fosfato de cálcio modificada com nióbio** [manuscrito] / Nádia Sueli Vieira Capanema. –2014

CARRODEGUAS, R.G. et al. **Cimentos de fosfato de cálcio**. Biotecnologia. v. 10, p. 30-2, 1999.

CARVALHO, V.A.; TOSELLO, D.O.; SALGADO, M.A.; GOMES, M.F. **Histomorphometric analysis of homogenous demineralized dentin matrix as osteopromotive material in rabbit mandibles**. Int J Oral Maxillofac Implants. 2004;19: 679-86.

CARVALHO, P. S. P. de et al. **Biomateriais aplicados à implantodontia**. Implant News, v. 7, n. 3, p. 56-65, 2010.

CECCONI, B.T.; KOEPPEN, R.G.; PHOENIX, R.D.; CECCONI, M.L. **Casting titanium partial denture frameworks: a radiographic evaluation.** J Prosthet Dent 2002; 87(3):277-80.

CHAI, C.; BEN-NISSAN, B. **Hydroxyapatite - Thermal Stability of Synthetic Hydroxyapatites.** International Ceramic Monographs, Vol. 1, no. 1, pp. 79-85, 1994.

CHOHAYEB, A. A.; CHOW, L. C.; TSAKNIS, P. J. **Evaluation of calcium phosphate as a root canal sealer-filler material.** J. Endodontics: s.n., Vol. 13, pp. 384-387, (1987).

CINTRA, L.T.A. et al. **Evaluation of the tissue response to MTA and MBPC: Microscopic analysis of implants in alveolar bone of rats.** JOE 2006; 32, 6:556-559.

CIPRANDI, M.T.O. **Análise qualitativa do cimento de fosfato tricálcico no tratamento de seqüelas de traumatismos orbitários.** (Dissertação de Mestrado). Canoas: Universidade Luterana do Brasil, 2007.

COMUZZI, L.; OOMS, E. M.; JANSEN, J. A. **Injectable calcium phosphate cement as a filler for bone defects around oral implants: an experimental study in goat.** Clinical Oral Implants Research: s. n., Vol. 13, pp. 304–311, (2002).

CONNOLLY, J. R. **Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods.** Introduction to XRay Powder Diffraction, p. 14. Spring, 2010.

CORRÊA, C. G. C278 Estudo **das propriedades de cimentos à base de cimento Portland branco para uso odontológico** / Carla Godinho Corrêa. – 2014.

DANESH, G.; DAMMASCHKE, T.; GERTH, H.U.V. et al. **A comparative study of selected properties of ProRoot mineral trioxide aggregate and two Portland cements.** International endodontic journal 2006; 39:213–9.

DARVELL, B.W.; WU, R.C.T. **“MTA” -An Hydraulic Silicate Cement: review update and setting reaction.** Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials 2011; 27:407–22.

DAVIS, J.R. **Handbook of materials for medical devices**. 1 st ed. Ohio: ASM International; 2003.

DELFINO, C. S.; RIBEIRO, C.; VIEIRA, G.F.; BRESSIANI, A.H.A.; TURBINO, M.L. **Cerâmica** **56**, 340 (2010) 381-388.

DOROZHUKIN, S. V. **J. Mater. Sci.** **42** (2007) 1061-1095.

DRIESSENS, F. C. M.; FERNÁNDEZ, E.; GINEBRA, M. P.; BOLTONG, M. G.; PLANELL, J. A. **Calcium phosphates and ceramic bone cements vs. acrylic cements**. Anal. Quim. Int. Ed., v. 93, p. S38 - S43, 1997.

DUARTE, M.A.H. et al. **PH and calcium ion release of 2 root –end filling materials**. Oral. Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol Endod, v. 95, n. 3, p. 345–347, Mar. 2003.

EGGLI, P. S.; MÜLLER, W.; **Clin. Orthop.** Rel. Res. 1988, 232, 127.

EPASINGHE, D.J.; YIU, C.K.; BURROW, M.F.; TAY, F.R.; KING, N.M. **Effect of proanthocyanidin incorporation into dental adhesive resin on resin-dentine bond strength**. J Dent 2012; 40(3):173-80

ESTRELA, C. et al. **Antimicrobial and Chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal**. J Braz Dent, v. 11, n. 1, p. 3-9, 2000.

ESTRELA, C.; BAMMANN, L.L.; ESTRELA, C.R.; SILVA, R.S.; PÉCORA, J.D. **Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal**. Braz Dent J. 2000; 11(1): 3-9.

FAYAD, D.M. **Cytocompatibility of new bioceramic-based materials on human fibroblast cells (MRC-5)**. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod 2011; 112(6):e137-42.

FAZARDI, A.; SOLATI-HASHJIN, M. **Ceram. Int.** **37** (2011) 65-71.

FERNANDES, J.M. **Síntese e caracterização de cimento de alfa-fosfato tricálcico reforçado com hidrogel de alginato de sódio e pva para aplicação médico-odontológico**. Fernandes, Juliana Machado

FRIDLAND, M.; ROSADO, R. **Mineral trioxide aggregate (MTA) solubility and porosity with different water-to-powder ratios.** J Endod, v. 29, n. 12, p. 814-817, Dec. 2003.

FRIDLAND, M.; ROSADO, R. **MTA Solubility: A long term study.** J Endod, v. 31, n. 5, p. 376-379, May. 2005.

FUNTEAS, U. R.; WALLACE, J. A.; FOCHTMAN, E. W. **Comparative analysis of mineral trioxide aggregate and portland cement.** Aust Endod J., v. 29, n. 1, p. 43-4, Apr. 2003.

GANCEDO-CARAVIA, L.; GARCIA-BARBERO, E. **Influence of humidity and setting time on the push-out strength of mineral trioxide aggregate obturations.** J Endod, v. 32, n. 9, p. 894-896, Sep. 2006.

GANDOLFI, M.G.; IACONO, F.; AGEE, K.; SIBONI, F.; TAY, F.; PASHLEY, D.H. et al. **Setting time and expansion in different soaking media of experimental accelerated calcium-silicate cements and ProRoot MTA.** Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod 2009; 108:39-45.

GANDOLFI, M.G.; TADDEI, P.; TINTI, A.; DE STEFANO, D. E.; ROSSI, P.L.; PRATI, C. **Kinetics of apatite formation on a calcium-silicate cement for root-end filling during ageing in physiological-like phosphate solutions.** Clin Oral Investig. 2010 ; 14(6): 659-68.

GANDOLFI, M. G. et al. **Apatite forming ability (bioactivity) of ProRoot MTA.** Int Endod J, v. 43, n. 10, p. 917-29, Oct. 2010.

GANDOLFI, M.G. et al. **Environmental scanning electron microscopy connected with energy dispersive X-ray analysis and raman techniques to study proroot mineral trioxide aggregate and calcium silicate cements in wet conditions and in real time.** JOE 2010; 36, 5: 851-857.

GAO, T. J.; TUOMINEN, T. K.; LINDHOLM, T. S.; KOMMONEN, B.; LINDHOLM, T. C. **Biomaterials** 1997, 18, 219.

GARBOCZI, E.J.; BULLARD, J.W. **Shape analysis of a reference cement.** Cement Concrete Res. 2004; 34(10): 1933-7.

GARCIA, A; MACHADO, M. E. L.; BRITTO, M.L.B.; NABESHIMA, C.K.; MASSARO, H. **Comparação qualitativa da constituição do cimento de Portland e MTA-Angelus através de difração de raios X.** Journal of the Health Sciences Institute, v.29, n.2, p.89-91, 2011.

GARG, A.K. **Grafting materials in repair and restoration.** In: Lynch SE, Genco RJ, Marx RE. Tissue engineering: applications in maxillofacial surgery and periodontics. Chicago: Quintessence; 1999.

GIANNOUDIS, P. V.; DINOPOULOS, H.; TSIRIDIS, E. **Bone substitutes: An update.** Injury, Bristol, v.36, n.3, p.20-27, 2005.

GINEBRA, M.P. **Desarrollo y caracterización de un cemento óseo basado en fosfato tricálcico-a para aplicaciones quirúrgicas,** Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, 1996.

GINEBRA, M.P.; TRAYKOVA, T.; PLANELL, J.A. **Calcium phosphate cements: Competitive drug carriers for the musculoskeletal system?** Biomaterials, v. 27, p. 2171-2177, 2006.

GINEBRA, M.P.; ESPANOL, M.; MONTUFAR, E.B.; PEREZ, R.A.; MESTRES, G. **New processing approaches in calcium phosphate cements and their applications in regenerative medicine.** Acta Biomaterial, v. 6 , p. 2863-2873, 2010.

GOMES, C. D. B. **A microsonda eletrônica na geologia.** São Paulo: Edusp, 2015.

GUTIERRES, M. et al. **Substitutos Ósseos – Conceitos Gerais e Estado Atual.** Arquivos de Medicina. v. 19 (4), p. 153- 162, 2006.

HENDERSON, E.; BAILEY, J. E. **The compositional and molecular character of the calcium silicate hydrates formed in the paste hydration of $3\text{CaO} + \text{SiO}_2$.** J Mater Sci, v. 28, n. 13, p. 3681–3691, Jul. 1993.

HENCH, L.L. **Biomaterials.** Science, v.208, p.826-831, 1980.

HENCH, L. L.; **J. Am. Ceram. Soc.** 1991, 74, 1487.

HENCH, L. L.; ANDERSSON, Ö. **Bioactive Glasses**. In: HENCH, L.L., Wilson, J. (eds), *An Introduction to Bioceramics*, 1 ed., capítulo 3, Gainesville, USA, World Scientific, 1993.

HENCH, L.L.; AM, J. **Ceram. Soc.** **81** (1998)1705-1728.

HENCH, L.; POLAK, J. **Third generation biomedical materials**. *Science*, v.295, p.1014-1017, 2002.

HOLLAND et al. **Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tube filled with mineral trioxide aggregate, Portland cement or calcium hidroxide**. *Braz Dent J* 2001; 12: 3-8.

HOLLAND, R.; SOUZA, V.; MÉRIDA, D.R.J.; MURATA, S.S. **Agragado de trioxide mineral (MTA): composição, mecanismo de ação, comportamento biologic e emprego clinic**. *Revista Ciências Odontológicas* 2002; 5: 7-21.

HUANG, T. H.; SHION T. H.; KAO, C. T.; DING, S. J. **The effect of setting accelerator on properties on mineral trioxide aggregate**. *J. Endod.* 34 (2008) 590.

YUN-CHAN, H.; DO-HEE, K.; IN-NAM, H.; SUN-JU,S.; YEONG-JOON,P; JEONG-TAE,K.; HO-HYUN,S.; WON-MANN,O. **Chemical constitution, physical properties, and biocompatibility of experimentally manufactured Portland cement**. *Journal of Endodontics*, Philadelphia, v.37, n.1, p.58-62, jan. 2011.

IGC-UFMG. Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa, Instituto de Geociências – UFMG. **Difração e Fluorescência de Raios-X**. Disponível em: Acesso em: 25/01/2017.

ISLAM, I.; CHNG, H.K.; YAP, A.U. **Comparison of the physical and mechanical properties of MTA and Portland cement**. *J Endod.* 2006; 32(3): 193-7.

KAWACHI, E.Y.; COELHO A.; VITTI, R.P.; LOURENÇO,C.S. **Biomaterials in dentistry: current view and future perspectives**. ;67(4):256-261, out.-dez. 2013.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. **Quim. Nova** 2000, 23, 518

KELLY, T.D.; VAN OSS, H.S. **Historical statistics for mineral and material commodities in the United States**. U.S. Geological Survey Data Series 140. Disponível em <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/>, acesso em Fevereiro 7, 2011.

KHLUSOV, I.A.; KARLOV, A.V.; SHARKEEV, Y.P.; PICHUGIN, V.F.; KOLOBOV, Y.P.; SHASHKINA, G.A.; IVANOV, M.B.; LEGOSTAEVA, E.V.; SUKHIKH, G.T. **Osteogenic potential of mesenchymal stem cells from bone marrow in situ: role of physicochemical properties of artificial surfaces**. Cell technologies in biology and medicine 2005; 3: 144-152.

KOCH K. **Bioceramic technology a game changer in endodontic obturation**. NJAGD Wisdom 2009; 6:8-11.

KOGAN, P. et al. **The effects of various additives on setting properties of MTA**. J Endod, v.32, n. 6, p. 569-572, Jun. 2006.

KOMABAYASHI, T.; SPÅNGBERG, L.S.W. **Comparative analysis of the particle size and shape of commercially available mineral trioxide aggregates and Portland cement: a study with a flow particle image analyzer**. Journal of endodontics 2008; 34:94–8.

KOMABAYASHI, T.; SPÅNGBERG, L.S.W. **Particle size and shape analysis of MTA finer fractions using Portland cement**. Journal of Endodontics 2008; 34:709–11.

KUMAR, R.; PRAKASH, K. H.; CHEANG, P.; KHOR, K. A. **Temperature driven morphological changes of chemically precipitated hydroxyapatite nanoparticles**. Langmuir, Washington, D.C., v. 20, p. 5196-5200, 2004.

LAVERNIA, C.; SHOENUNG, J. M.; **Ceramic Bull.** 1991, 70, 95.

LAYMAN, D. L.; ANDOIN, R. C. **J. Biomed. Mater. Res.** 1998, 40, 282.

LEA, F.M. **The chemistry of cement and concrete**. 4^aed. New York: Chemical Publishing Company, Inc., 2004. 1053p.

LEAL, F.B.; LIMA, G.S.; COLLARES, F.M.; SAMUEL, S.M.; PETZHOLD, C.L.; PIVA, E. et al. **Iodonium salt improves the dentin bonding performance in an experimental dental adhesive resin**. Int J Adhes Adhes 2012; 38:1-4

LEE, S. J.; MONSEF, M.; TORABINEJAD, M. **Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations.** J Endod, v. 19, n. 11, p. 541–544, Nov. 1993.

LEE, Y.L. et al. **Effects of EDTA on the hydration mechanism of mineral trioxide aggregate.** J Dent Res, v. 86, n. 6, p. 534–538, Jun. 2007.

LEE, B.N.; HWANG, Y.C.; JANG, J.H.; CHANG, H.S.; HWANG, I.N.; YANG, S.Y.; PARK, Y.J.; SON, H.H.; OH, W.M. **Improvement of the properties of mineral trioxide aggregate by mixing with hydration accelerators.** J Endod 2011; 37:1433-6.

LEE, B. N. et al. **Improvement of the properties of mineral trioxide aggregate by mixing with hydration accelerators.** J Endod, v. 37, n. 10, p. 1433-1436, Oct. 2011.

LEVANDOWSKI-JR N. **Biocerâmicas nanoestruturadas para aumento ósseo guiado: um estudo comparativo in vivo.** [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de Santo Amaro; 2009

LEWIS, G. **Injectable bone cements for use in vertebroplasty and kyphoplasty: state-of-the-art review.** Journal of Biomedical Material Research: B, v. 76, 456-468, 2006.

LIMA, P.M. **Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários** [Tese de Doutorado]. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica; 2004.

LIN, F. H.; WANG, W. H.; LIN, C. P. **Transition element contained partial-stabilized cement (PSC) as a dental retrograde-filling material.** Biomaterials, v. 24, n. 2, p. 219–233, Jan. 2003.

LIU, C. et al. **Evaluation of the biocompatibility of a nonceramic hydroxyapatite.** Journal of Endodontics, v.23, n.8, 1997

MACHADO, J. **Desenvolvimento de cimento ósseo de fosfato de cálcio como suporte para o crescimento de tecidos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 104 p, 2007.

MAIA, M.; KLEIN, E.S.; MONJE, T.V.; PAGLIOSA, C. **Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão de literatura.** Rev Bras Cir Plást 2010;25(3):566-72.

MANSOS, P.A.O. **Produção de cimentos ósseos à base de fosfato de cálcio.** Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2008. Mansos, Patricia Alexandro de Oliveira

MANSUR, H. S.; ORÉFICE, R. L.; LOBATO, Z. I. P.; VASCONCELOS, W. L. **In Vitro and In Vivo Testing of Chemically Engineered Biomaterial Surfaces.** Medical & Biological Engineering & Computing, v.3, p.148-150, 2002.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties and Materials.** 3a Ed. New York: McGraw-Hill, 2008, 659p.

MELAND, I.; JUSTNES, H.; LINDÁRD, J.; SMEPLASS, S. **Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement** – Gotemburgo, Suécia, (1997) 4iv 064 p.8.

MINOTTI, P.G. **Avaliação microscópica da reação tecidual em subcutâneo de rato frente a cimentos Portland contendo diferentes concentrações de arsênico.** 2011. 156f. Dissertação (Mestrado) – Endodontia. Universidade de São Paulo, Bauru, 2011. Minotti, Paloma Gagliardi

MORAVIA, W. G. **Avaliação da influência da microestrutura de concretos leves produzidos com argila expandida na sua durabilidade.** 2006. 121f. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

MOURA, R.A.A. **Técnicas de Laboratório,** São Paulo, Atheneu, 1982. P 230-56.

NAMAZIKHAH, M.S.; NEKOOFAR, M.H.; SHEYKHREZAE, M.S.; SALARIYEH, S.; HAYES, S.J.; BRYANT, S.T.; MOHAMMAD, M.M.; DUMMER, P.M.H. **The effect of pH on surface hardness and microstructure of mineral trioxide aggregate.** International Endodontic Journal 2008; 41: 108-116.

NAVARRO, M. et al. A. **Biomaterials in orthopedics**. J. R. Soc. Interface, v.5, p.1137-1158, 2008.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. 2 a ed. São Paulo: Pini, 1997. 828p.

SARKAR,N.K.;CAICEDO,P.;RITWIK,P.;MOISEYEVA,R.;KAWASHIMA,I. **Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate**. J. Endod. **31** (2005) 97.

NEKOOOFAR, M.H.; ADUSEI, G.; SHEYKHREZAE, M.S. et al. **The effect of condensation pressure on selected physical properties of mineral trioxide aggregate**. International endodontic journal 2007; 40:453–61.

NOVAES JR, A.B.; TABA JR, M.; PONTES, C.C. **Recursos e soluções em implantes**. In: Periodontia/ Cirurgia/ Cirurgia para implantes. São Paulo, Artes Médicas, 2002.

OGATA, D.V.G. et al. **Biosecurity in Brazil's bone banks**. Implant News, v. 3, p. 363-367, 2006.

OLIVEIRA, H.M. **Cimento Portland** In: BAUER, Luiz Alfredo Falcão. Materiais de construção 1. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. cap. 3, p. 35-62.

OLIVEIRA, M.G.; XAVIER, C.B.; DEMARCO, F.F.; PINHEIRO, A.L.; COSTA, A.T.; POZZA, D.H. **Comparative chemical study of MTA and Portland cements**. Braz Dent J. 2007; 18(1): 3-7.

OLIVEIRA, S.M. et al. **Engineering Endochondral Bone: In Vivo Studies**. Tissue Eng. Part A, v.15, n.3, p.635-643, 2009.

OSBORN, J.W.; TEN CATE, A.R. **Histologia Dentel Avançada**, 4ª ed São Paulo, Quintessence Books, 1988 p.81-95.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo, Hemus Editora LTDA, 349 p.1997

PANE, I.; HASEN, W. **Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis**. Cement and Concrete Research, v. 35, p. 1155–1164, 2005.

PARIROKH, M.; TORABINEJAD, M. **Mineral Trioxide Aggregate: A Comprehensive Literature Review-Part I: Chemical, Physical, and Antibacterial Properties.** Journal of Endodontics, Philadelphia, v.36, n.1, p.16-27, jan. 2010.

PEREIRA, A.P.V.; VASCONCELOS, W.L.; ORÉFICE, R.L. **Novos biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, p.104-109, 1999.

PETERS, C.I.; PETERS, O.A. **Occlusal loading of EBA and MTA root-end fillings in a computercontrolled masticator: a scanning electron microscopic study.** Int Endod J. 2002; 35(1): 22-9.

RAH, D.K. **Art of replacing craniofacial bone defects.** Yonsei Med J 2000; 41(6):756-65.

RAMACHANDRAN, V. S. et al. **Handbook of thermal analysis of construction materials.** New York: Noyes Publications, 2002. 702p.

RAMESH, S.; TAN C. Y.; TOLOUEI, R.; AMIRIYAN, M.; PURBOLAKSONO, J; SOPYAN,I.; TENG, W. D. **Mater. Des. 34** (2012)148-154.

REGALADO, D. F.; CANOVA, G. C.; MENEZES, R.; OLIVEIRA, R. C.; BRUNINI S.H. S.; SILVA, T. L.; BRAMANTE, C. M.; GRANJEIRO, J. M. **Análise da variação de pH entre cimentos MTA e Portland em diferentes períodos de tempo.** Bras Oral Res., v. 16, p. 229, 2002.

REYES-CARMONA, J.F.; FELIPPE, M.S; FELIPPE, W.T. **The biomineralization ability of mineral trioxide aggregate and Portland cement on dentin enhances the push-out strength.** J Endod, v. 36, n. 2, p. 286-291, Feb. 2010.

RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S A; CARBONARI, M. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação.** Rev. Dental Press Periodontia Implantol. Maringá, v. 1, n. 3, p. 39-50, jul./ago./set. 2007.

RODRIGUES, L.B. - **Aplicações de biomateriais em ortopedia.** Estudos tecnológicos em Engenharia, a, 9(2):63-76, julho-dezembro 2013.

SAERI, M. R.; AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; EHSANI, N.; SORRELL, C. C. **The wet precipitation process of hydroxyapatite**. Materials Letters, Amsterdam, v. 57, p. 4064-4069, 2003.

SANADA, J.T.; RODRIGUES, J.G.R.; CANOVA, G.C.; et al. **Análise histológica, radiográfica e do perfil de imunoglobulinas após implantação de enxerto de osso esponjoso bovino desmineralizado em bloco em músculo de ratos**. J Appl Oral Sci, v.11, n. 3, p. 209-215, 2003.

SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica**. 2002. 247p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2002.

SANTOS, A.D. et al. **Physic-chemical properties of MTA and a novel experiential cement**. Int. Endod J, v. 38, n. 7, p. 443-447, July 2005.

SANTOS, L.A. et al. **Cimento ósseo de fosfato de cálcio de dupla pega: avaliação in vivo**. Projeções, v. 23, p. 47-53, 2005.

SANTOS, L. J. C. et al. **Utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**. Boletim Paranaense de Geociências, n. 53, p. 35-43, 2003. Editora UFPR.

SARKAR, N.K.; CAICEDO, R.; RITWIK, P.; MOISEYEVA, R.; KAWASHIMA, I. **Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate**. J Endod 2005; 31: 97-100.

SCARANO, A. et al. **Maxillary sinus augmentation with different biomaterials: a comparative histologic and histomorphometric study in man**. Implant dentistry, v. 15, p. 197-207, 2006.

SCHULDT, D. P. V. **Análise das Propriedades do MTA Manipulado com Diferentes Concentrações de Proprieno Glicol**. Florianópolis, SC ,2014. Dissertação Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 53p. Daniela Peressoni Vieira Schuldt.

SELTZER, S.; BENDER, I.B. **A polpa dental**. 2 ed. Rio de Janeiro, Labor, 1979, 499p.

SICCA, C.M.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, T.L.; et al. **Avaliação microscópica e bioquímica da resposta celular a enxertos de osso cortical bovino em subcutâneo de ratos.** Efeito do tamanho da partícula. Rev. FOB, v. 8, n. 1/2, p. 1-10, 2000.

SILVA JR, P.E.; ORÉFICE, R.L. **Compósitos Bioativos Obtidos a Partir da Inserção de Vidro Bioativo em Matriz de Poli (Metacrilato de Metila).** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11(3):109-115. 2001.

SILVER, F.; DOILLON, C. **Biocompatibility: interactions of biological and implantable materials.** New York: VCH, 1989.

SILVESTRE FILHO, G.D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implantes de quadril.** São Carlos, SP. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 192 p.2001.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analyses.** 4^a ed. [s.l.]: Saunders College Publishing, 1992. 700p.

SLUYK, S. R.; MOON, P. C.; HARTWELL, G. R. **Evaluation of setting properties and retention characteristics of mineral trioxide aggregate when used as a furcation perforation repair material.** J Endod, v. 24, n. 11, p. 768–771, Nov. 1998.

STORM, B. et al. **Setting expansion of gray and white Mineral Trioxide Aggregate and Portland cement.** J Endod, v. 34, n. 1, p. 80- 82, Jan. 2008.

SUBA, C.; VELICH, N.; TURI, C.; SZABÓ, G. **Surface analysis methods of biomaterials used in oral surgery: literature review.** J Craniofac Surg 2005; 16(1):31-6.

TAY, F.R.; PASHLEY, D.H.; RUEGGERBERG, F.A.; LOUSHINE, R.J.; WELLER, R.N. **Calcium phosphate phase transformation produced by the interaction of Portland cement component of white mineral trioxide aggregate with a phosphatecontaining fluid.** JOE 2007; 33, 11: 1347-1351.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry.** 1^o Ed. London: Academic Press, 1990. 480p.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. 2. Ed. New York: Thomas Telford, 1997. 470p.

TOLENTINO, E.; LAMEIRAS, F.S.; GOMES, A.M.; SILVA, C.A.R.; VASCONCELOS, W.L. **Effects of high temperature on the residual performance of Portland cement concretes**. Mat Res. 2002; 5(3): 301-7.

TORABINEJAD, M. et al. **Investigation of mineral trioxide aggregate for root-end filling in dogs**. J Endod, v. 21, n. 12, p. 603– 608, Dec. 1995.

TORABINEJAD, M.; SMITH, P. W.; KETTERING J. D.; PITT FORD, T.R. **Comparative investigation of marginal adaption of mineral trioxide aggregate and other commonly used root-end filling materials**. J. Endod. 21 (1995) 295.

TORABINEJAD, M.; HONG, C. U.; MCDONALD, F.; PITT FORD, T. R. **Physical and chemical properties of a new root-end filling material**, J. Endod. 21 (1995) 349.

TORABINEJAD, M.; PITT FORD, T.R.; ABEDI, H.R.; KARIYAWASAM, P.S.; TANG, H.M. **Tissue reaction to implanted root-end-filling materials in the tibia and mandible of guinea pigs**. JOE 1998; 24, 7: 468-471.

TORABINEJAD, M.; CHIVIAN, N. **Clinical applications of mineral trioxide aggregate**. J Endod 1999; 25: 197-205.

TOTH, J.M.; LYNCH, K.; DEVINE, T.R. **Mechanical and Biological characterization of Phosphates for use as Biomaterials**. In. Encyclopedic Handbook of Biomaterials Anal. New York: Marcel, 1995.

VAN BLITTERSWIJK, C. A.; GROTE, J. J.; **Biomaterials** 1985, 6, 246.

VITTI, R.P.; PRATI, C.; SILVA, E.J.; SINHORETI, M.A.C.; ZANCHI, C.H.; SOUZA E SILVA, M.G. et al. **Physical Properties of MTA Fillapex Sealer**. J Endod 2013; 39(7): 915-8.

WANG, M. **Biomater**. 24 (2003) 2133-2151.

WANG M. **Developing bioactive composite materials for tissue replacement.** Biomaterials. 2003; 24(13):2133-51.

WANG W. H. et al. **Compositional characteristics and hydration behavior of mineral trioxide aggregates.** J Dent Sci, v. 5, n. 2, p. 53- 59, Jun. 2010.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in Biomaterials.** New York: Elsevier, 1987.

WUCHERPFENNIG, A.L.; GREEN, D.B. **Mineral Trioxide vs. Portland cement: two biocompatible filling materials.** J Endod. 1999; 25(4): 308.

YALTIRIK, M.; OZBAS, H.; BILGIC, B.; ISSEVER, H. **Reactions of connective tissue to mineral trioxide aggregate and amalgam.** J Endod 2004; 30(2):95-9.

YIU, C.K.; HIRAISHI, N.; TAY, F.R.; KING, N.M. **Effect of chlorhexidine incorporation into dental adhesive resin on durability of resin-dentin bond.** J Adhes Dent 2012; 14(4):355-62.

YUAHN, H. et al. **Tissue responses of calcium phosphate cement: a study in dogs.** Biomaterials. V. 21, p. 1283-90, 2000.

ZANFERRARI, F.L. **Comportamento de implantes de cimento portland em fase sólida: análise dimensional e histomorfométrica.** – Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2011. Fernando Luiz Zanferrari.

ZHANG, W.; LI, Z.; PENG, B. **Assessment of a new root canal sealer's apical sealing ability.** Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod 2009; 107(6):e79-82.